第一章　緒　論

1.1. 什么是物理力学?

物理力学是一个新的力学分支，具体地提出这个名詞还只不过几年；它的目的是想通过对物質的微观分析，把有关物質宏观性質的实驗数据加以总結和整理，而找出其中的規律，然后再进一步利用这些規律去預見新物質材料的宏观性質，特别是工程技术里要用的物質和材料，象动力机械的工作介質，結构里的金属和非金属材料等等。因此，它是一門为工程技术服务的技术科学。

自然，开拓一門技术科学的新領域时，我們不能够只凭主观的兴趣，更重要的是要考虑工程技术里有沒有这个需要。一直到現在，工程师們完全用經驗方法来解决材料性質的問題。例如：蒸汽的热力性能是用实驗方法来量的，鋼材的強度和弹性也是用材料試驗机来测定的。这是因为一方面工程师要解决的材料問題并不复杂，而实驗方法用起来也很方便；另一方面，在物質的微观結构搞清楚以前，也实在沒有能力来建立物質宏观性質的理論。可是現在工程师面临着高温、高压、超高温、超高压条件下的材料問題，材料在各种放射綫作用下的性能也急待解决，如果完全靠实驗方法，則需要庞大的設备和长久的时間来做实驗，这就有些困难；另一方面，由于近代物理学和化学的发展，在原子核以外，物質的微观結构已經基本上沒有問題了，也就有条件来建立物理力学这門技术科学，为工程师提供一个材料性質的計算方法。也就是說，物理力学的最終目的是：能够就工程师所提出的技术条件，"設計"出能完全满足这条件的介質和材料。

当然，一門新的学問也是有一定的继承性的，也必定有旧的已成长了的学科作为它的基础。与物理力学尤其有密切关系的是統計力学和分子运动論这一門統計物理；在化学里的量子化学和物理化学也是研究物理力学所必需的学科。这些学科都是从物質的原子和分子結构出发，先知道了原子和分子的性質，然后用統計的方法来計算物質中千千万万原子和分子聚在一起的性質。这正是物理力学由微观結构到宏观性質的道路，它們与物理力学的紧密关系是容易了解的。

值得注意的是：在早年的时候，物理学家和化学家之所以研究物質的宏观性質，与我們現在的目的是不相同的。在以前，物質的微观結构还沒有肯定，原子和分子論

只不过是一个合理的、看来說得通的假定，再加以象馬赫、奧斯特瓦尔德之流的唯心主义者們的反动攻击，就有些人对原子和分子也抱着将信将疑的态度；物理学家和化学家为了帮助明确微观結构的概念，就研究怎样从假設的微观結构来推論出已知的宏观性质．如果这与直接测量的結果能符合，那么假設的微观結构也就有更多的真实性．所以在那个时代，我們可以說物理学家和化学家是用物质的宏观性质来帮助他們确定物质的微观結构．可是現在的情形反过来了，我們已經清楚地知道了分子是由原子构成的，而原子是由一个中心非常密集的原子核和周围很稀散的电子云所构成的．这一个肯定了的、具体的微观結构就成了我們的可靠的出发点，这是已知的，通过統計方法我們可以推論出宏观的性质．在这里，作为未知的是宏观性质．所以将从前的情形和现在的情形对比，微观結构和宏观性质的已知和未知关系是恰恰反轉过来了．

虽然物理力学引用了許多物理学和化学的理論，但是它并不完全是統計物理与物理化学的分支，因为基础科学不能完全解决工程技术里所提出的問題．譬如說，在原則上我們可以用量子力学方法来算出氧原子的結构，由此推算氧分子的性质（它的大小，相互作用的力等等）；但是这种計算是过于繁难了．通常我們还是靠实驗測定一些容易測量的性质，例如通过氧气的粘度的測定来計算氧分子的大小，它們之間相互作用的力；用光譜測定它的振动能級，然后通过理論算出氧气的热力学函数，它的热传导系数等新的、不必再由实驗去測量的宏观性质．物理力学里面的問題往往还沒有氧气的問題那样簡单，更不能用簡单推演的方法，而要灵活地結合实驗方法．无疑的，物理力学的基础还包括一切可以利用的实驗和經驗数据，例如在物理学和化学手册中有关物质性质的测定数据和冶金学中从長远以来所累积的金属材料性质，以及工程材料和介质的性质等等．这就是說，研究物理力学的基本方法是理論与实驗的相互結合；自然，作为一門技术科学，它必然介乎基础科学和工程技术之間，一面吸取基础科学里的規律和理論，另一面也要吸收工程技术里的經驗和規律（如化工的經驗規律，材料强度試驗中总結出来的原則），把两方面的东西融会貫通才行．

研究物理力学的方法和研究其他技术科学的方法是一样的，在一般原則上，它和一切自然科学沒有什么不同，不过特别要注意下面两点：

第一，它注重問題中机理的分析，从而认清問題的主要矛盾，也就是問題中最重要的因素，为問題制造出一个簡单的模型，使模型里只包括机理里面最重要的因素．唯有这样，才能进行分析运算．自然，就是同一个东西，在不同情况下可以显示它本质的不同方面，因此同一东西在不同問題里可以有不同的模型．例如：研究气体粘滞

性时把分子看作一个各向同性相互作用的质点;但是当我們研究气体热力学函数时,又把气体分子看作具有内部結构而不光是质点了. 在深入地分析問題的机理时,也常常会发現手头資料不够,那就必須做新的实驗. 因此研究物理力学必須理論和实驗并重,不可偏重一面.

第二,注重运算的手段,也就是要求采用有效的数学工具. 要使工程师們能利用物理力学的成果,不能仅仅滿足于原則上的解决,一定还要有数据. 計算必定要做得徹底,因而計算也就繁了,不采用高效率的运算方法,自然就很难完成这个工作.

物理力学中的問題可以分成两大类,一类是属于平衡現象的,象物态方程、比热、化学平衡等等;另一类是属于不平衡現象的,象物质的扩散、热传导、粘滞性、化学反应等等. 对于第一类的平衡現象,我們用統計力学的方法去解决,而对于第二类的不平衡現象,統計力学的方法还不能完全解决問題,一般地需要用分子运动論的手法. 統計力学方法的好处在于它的一般性,它分析了物质运动的共性,由它所得到的規律不为各个物质特性所影响,不論鋼材或氧气,都得遵守普遍的热力学定律. 只在把它用到热力学函数的具体計算上时才需要引入物质的特性. 正因为它的一般性,比較复杂的不平衡現象就不能用統計力学的方法,而必須在一开始就引入現象的具体模型,才能进行运算. 几乎每一类現象都得分別处理,这是研究不平衡現象中的困难. 也就是由于这个原故,在本书中我們将先討論平衡現象,然后再研究不平衡現象.

1.2. 物质的結构

在一般条件下,物质有三种状态:气态、液态和固态. 这三种状态有显明的分别,并且各有特性,使我們易于識別它們. 气态的特征在于它内部分子組織的无秩序性. 实际上,气态分子几乎是独立的,除了在碰撞瞬間外,分子的质心运动、分子的轉动以及分子內部原子的振动都可以认为不受同时存在的其他分子的干扰. 因而研究气态时,我們对单个分子的行为最感兴趣. 固态具有另一种极端情形,分子排列得很紧密而有規則地成为晶体;自然,相互作用就成为最主要的. 液态則介于气态和固态之間,不过在一般条件下更近于固态,它可叫作无組織固体或熔融固体,而不是有組織气体或冷凝气体. 极端情形的輪廓可以比較清楚地想象出来,也就容易构成簡单的模型. 液态具有象气体和晶体的双重性质,因此問題就复杂一些,并且需要更詳細的分析. 这一点在以后的討論中会說明.

固体分子間的相互作用很強烈,致使形成了完全有規則的結构——晶格. 例如碱金属:鋰(Li),鈉(Na),鉀(K),銣(Rb)和銫(Cs)都有同样的体心立方格子,如图

1.1 所示．原子占据了立方体的中心和各个角隅．如果立方体的边长为 a，最邻近的

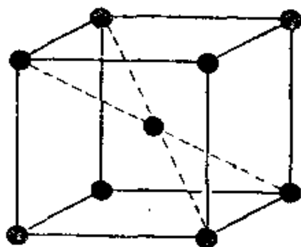


图 1.1.

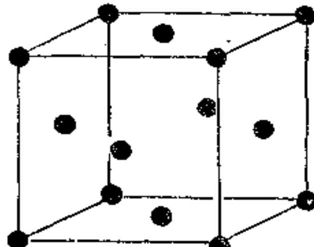


图 1.2.

原子間距为

$$d=\left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2+\left(\frac{1}{2}\right)^2\right]^{1/2}a=\frac{\sqrt{3}}{2}a.$$

表 1.1 中列出了这些金属的 a 和 d 值，单位为埃（Å）．一埃等于一亿分之一厘米（10^{-8} 厘米）．原子和分子世界里面的大小总是几个以至十几个埃，所以如果說米是我們日常生活中的自然尺度，那么埃就是原子和分子世界中的自然尺度了．一价貴金属，銅（Cu），銀（Ag）和金（Au）有如图 1.2 表示的面心立方格子，除了立方体的各角，原子还占据了各个面的中心．若边长为 a，則最近邻的間距为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$．这些金属的 a 和 d 值列在表 1.2 中．

表 1.1.　碱金属，体心立方

（单位为埃）

	a	d
Li	3.46	3.00
Na	4.24	3.67
K	5.25	4.54
Rb	5.62	4.87
Cs	6.05	5.24

表 1.2.　一價貴金属，面心立方

（单位为埃）

	a	d
Cu	3.609	2.55
Ag	4.078	2.88
Au	4.070	2.87

体心立方和面心立方是具有最大对称性的晶格．其他的金属如鎂（Mg），鋅（Zn）等等有所謂的六方密堆积晶格，如图 1.3 所示，有晶格参数 a 和 c，a 是六角形底的边长，c 是高．表 1.3 列出了这类結构的 a，c 及 d 的数值．自然，还有更复杂的晶格．例如氯化鈉晶体的結构可以分解成鈉离子和氯离子的两組規則排列（图 1.4），可以認为是鈉离子的面心立方格子和氯离子的面心立方格子互相結合而成的体系．現代关于固体的定义認为所有的固体都是晶体．玻璃沒有确定的規則的晶体結构，所以被

認为是液体.

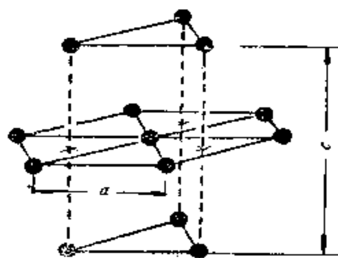


图 1.3.

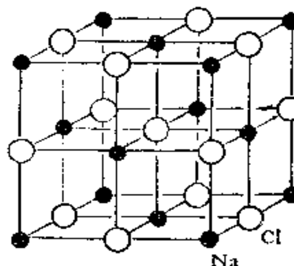


图 1.4.

表 1.3.　六方密堆积結构的金属

(单位为埃)

	a	c	d
Be	2.28	3.59	a
Mg	3.20	5.20	a
β-Ca	3.98	6.52	a
Zn	2.65	4.930	a
Cd	2.97	5.61	a
Ti	2.953	4.73	2.892

1.3. 原子半径与分子結构

当温度变化时,物質的晶体結构不一定保持不变. 实际上,很多物質有所謂的同素异形变化. 例如在低温时,鉄有 α-Fe 的形式,这是一种 $a = 2.86$ 埃和 $d = 2.58$ 埃的体心立方格子; 高温时变为 γ-Fe, 是 $a = 3.56$ 埃和 $d = 2.57$ 埃的面心立方格子. 类似地,鈷在低温的形式是 α-Co, 为六方密堆积結构,有 $a = 2.51$ 埃, $c = 4.11$ 埃和 $d = 2.51$ 埃; 高温时变成 β-Co, 是一种 $a = 3.55$ 埃和 $d = 2.51$ 埃的面心立方格子. 在同素异形变化中观察到一个有趣的事实: 甚至在晶格改变时, 原子間距 d 保持不变. 原子間距似乎是所考虑的特殊原子固有的特性. 于是可以合理地認为,晶体中的原子是相互接触着的球体. 球的半径就是原子半径, 应該等于 $\frac{1}{2}d$. 所以金属 Fe 的原子半径是 1.29 埃,而金属 Co 的原子半径是 1.26 埃. 图 1.5 是金属原子的原子半径与原子序数关系的曲綫. 这里周期变化是很明显的,并且与化学性質的周期变化相一致. 碱金属的半径最大,其次是碱土金属,过渡金属有較小的半径.

同理,可以推广到离子晶体,只是晶格点座现在被离子(非原子)占据了. 表 1.4

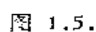


图 1.5.

表 1.4. 离子的晶体半径

(单位为埃)

			H^-	He	Li^+	Be^{++}	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}	O^{6+}	F^{7+}
			2.08	(0.93)	0.60	0.31	0.20	0.15	0.11	0.09	0.07
C^{4-}	N^{3-}	O^{--}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{++}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}	Cl^{7+}
2.60	1.71	1.40	1.36	(1.12)	0.95	0.65	0.50	0.41	0.34	0.29	0.26
Si^{4-}	P^{3-}	S^{--}	Cl^-	Ar	K^+	Ca^{++}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}	Mn^{7+}
2.71	2.12	1.84	1.81	(1.54)	1.33	0.99	0.81	0.68	0.59	0.52	0.46
					Cu^+	Zn^{++}	Ga^{3+}	Ge^{4+}	As^{5+}	Se^{6+}	Br^{7+}
					0.96	0.74	0.62	0.53	0.47	0.42	0.39
Ge^{4-}	As^{3-}	Se^{--}	Br^-	Kr	Rb^+	Sr^{++}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}	
2.72	2.22	1.98	1.95	(1.69)	1.48	1.13	0.93	0.80	0.70	0.62	
					Ag^+	Cd^{++}	In^{3+}	Sn^{4+}	Sb^{5+}	Te^{6+}	I^{7+}
					1.26	0.97	0.81	0.71	0.62	0.56	0.50
Sn^{4-}	Sb^{3-}	Te^{--}	I^-	Xe	Cs^+	Ba^{++}	La^{3+}	Ce^{4+}			
2.94	2.45	2.21	2.16	(1.90)	1.69	1.35	1.15	1.01			
					Au^+	Hg^{++}	Tl^{3+}	Pb^{4+}	Bi^{5+}		
					1.37	1.10	0.95	0.84	0.74		

給出离子的晶体半径值，这是泡令(L. Pauling)[1]計算幷編纂的。我們看到，金属元素的离子比对应的金属原子小得多。这自然是可以預料的，因为形成离子时要由原子剝夺价电子。根据同一理由，我們預料正离子比同一元素的負离子小得多，这在表1.4中已証实了。根据这个表，在NaCl晶体中，原子間距是0.95 + 1.81 = 2.76埃，这与图1.4所表示的測量值2.81埃差别不很大。并且更仔細地考虑晶体的几何情况后可以解释这一差异。

图1.1，1.2，1.3和1.4不符合上面所說的原子和离子半径的概念——原子与离子应該画得更大些。体心立方格子和面心立方格子应該分别象图1.6和1.7那样表示。在这些图中，原子是相互接触着的，半径是原子間距的一半。这种标准的或者平均的原子間距的概念也可以应用到分子結构中去。自然我們应当認識到，原子間距

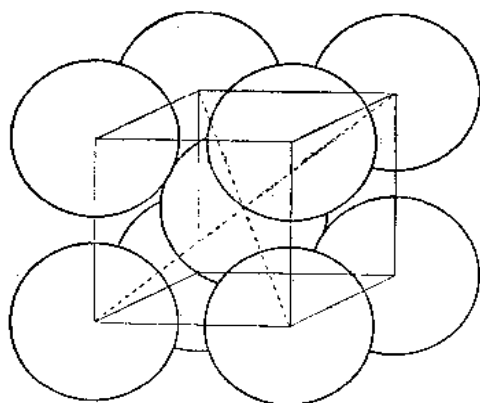


图 1.6.

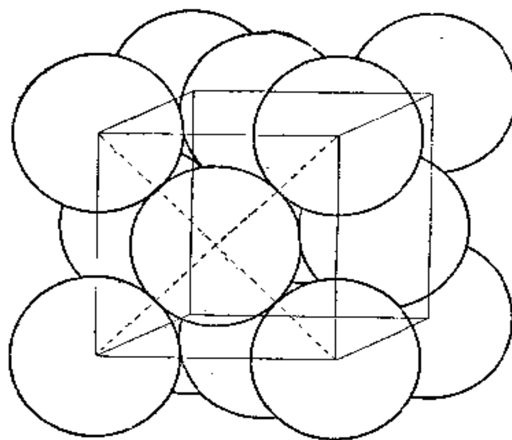


图 1.7.

依賴于原子間的相互作用或者鍵的类型。我們已經看到，由于金属鍵与离子鍵的差异給出两組半径。在很多分子中，共价鍵是最重要的鍵型，它有着自己的一組半径。表1.5就是由泡令所編纂的一組。在共价鍵中，原子間距是成鍵原子的共价半径的和。例如碘甲烷中C原子和I原子間的距离是碳和碘原子的单鍵共价半径的和，或0.771 + 1.33 = 2.10埃。測量值是2.10 ± 0.03埃。同一化合物中C和H原子間的距离是0.773 + 0.30 = 1.07埃。測量值是1.09埃。

利用表1.5中的共价半径，如果我們还知道鍵的方向，即鍵角，則就很容易搭起分子的空間架子。以碘甲烷分子来說，成問題的是C原子。理論和实驗結果指出：以四

---

1) L. Pauling, "Nature of Chemical Bonds", Cornell University Press, 1940.

表 1.5. 原子的共價半径

(单位为埃)

	H, 0.30				
	B	C	N	O	F
单鍵半径	0.88	0.771	0.70	0.66	0.64
双鍵半径	0.76	0.665	0.60	0.55	0.54
三鍵半径	0.68	0.602	0.547	0.50	
		Si	P	S	Cl
单鍵半径		1.17	1.10	1.04	0.99
双鍵半径		1.07	1.00	0.94	0.89
三鍵半径		1.00	0.93	0.87	
		Ge	As	Se	Br
单鍵半径		1.22	1.21	1.17	1.14
双鍵半径		1.12	1.11	1.07	1.04
		Sn	Sb	Te	I
单鍵半径		1.40	1.41	1.37	1.33
双鍵半径		1.30	1.31	1.27	1.23

个单鍵和其他原子相結合的碳原子，其四个鍵近似地指向正四面体的四角，而本身則位于中心．两两鍵之間的夹角近于 109°28′（四面体的中心角）．金刚石的晶体結构就有这一鍵角值．其他原子的鍵角列在表 1.6 中，这也是泡令編纂的．硅也有正四面体的鍵角．

为了确定分子的形状，除了分子中原子的排列以外，我們还需要知道原子和分子的电子云有效边界．当另一分子的电子云穿入这一边界时，分子之間就产生排斥力．

表 1.6. 鍵角的实驗值

物　质	鍵　角	实驗值	物　质	鍵　角	实驗值
H_2O	H—O—H	105°	NH_3	H—N—H	108°
OF_2	F—O—F	100°	$N(CH_3)_3$	C—N—C	108°
Cl_2O	Cl—O—Cl	115°	$P(CH_3)_3$	C—P—C	100°
$(CH_3)_2O$	C—O—C	111°	PF_3	F—P—F	104°
H_2S	H—S—H	92°20	$PFCl_2$	Cl—P—Cl	102°
S_8(晶体)	S—S—S	106°	PI_3	I—P—I	98°
S_8(气体)	S—S—S	100°	As(晶体)	As—As—As	97°
BaS_3	S—S—S	103°	$AsCl_3$	Cl—As—Cl	103°
$K_2S_3O_6$	S—S—S	103°	AsI_3	I—As—I	100°
SCl_2	Cl—S—Cl	103°	Sb(晶体)	Sb—Sb—Sb	96°
Se(晶体)	Se—Se—Se	105°	$SbBr_3$	Br—Sb—Br	96°, 97°
Te(晶体)	Te—Te—Te	102°	Bi(晶体)	Bi—Bi—Bi	94°

由于分子間力又叫范德华(Van der Walls)力,往往把这一有效边界的半径叫作范德华半径. 我們从分子骨架中的每一个原子中心以相应的范德华半径作圆球,就可以确定分子的形状. 图 1.8 就是这样画成的几个簡单分子. 在表 1.7 中列举了一些原子的范德华半径,这也是泡令所給出的.

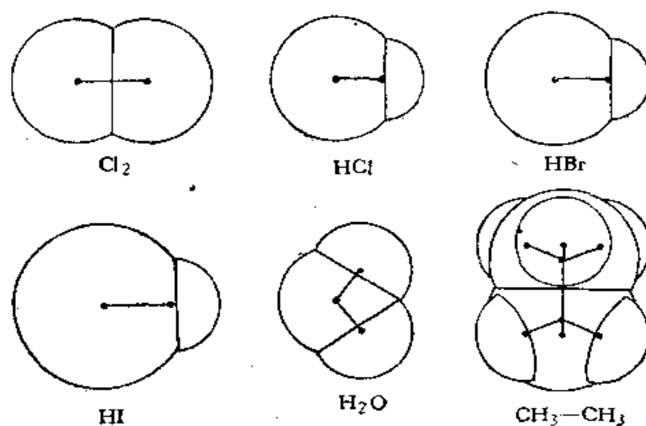


图 1.8.

表 1.7. 原子的范德华半径

(单位为埃)

H, 1.2					
N	1.5	O	1.40	F	1.35
P	1.9	S	1.85	Cl	1.80
As	2.0	Se	2.00	Br	1.95
Sb	2.2	Te	2.20	I	2.15

甲基, CH_3, 2.0 埃.

芳香族分子的厚度, 1.85 埃.

1.4. 物質結构概念的应用

在前面几节中,我們曾經試图为分子和原子引入一个具体的和写实的图象. 我們的目的是为宏观性质的討論奠基,因为分子和原子是一切物质的微观組成. 单单分子和原子具有一定大小与形状这个概念本身就往往对很重要的工程問題給出有用的启发. 作为第一个例子,可以举出形成置換齐时所遵循的关于原子大小的規律,这曾由休謨・饒塞里(Hume-Rothery)等写成公式. 置換齐是两种金属的合金,其中基本元素的某些晶格点座为齐化元素的原子占有. 显然由純几何学的考虑就可以作

出結論：两类原子的大小不能有很大的差别；否則在进行置換时不能不严重地扰动晶格結构，也就是只能形成局部齐化。实际上，上面提及的研究工作者发現原子半径的差别大于 15% 时就不能形成任何成份的固溶体。这一半径是指表 1.1，1.2 和 1.3 所列举的金属半径。在表 1.8 中，把不同金属在 Cu 中的溶解度以及 Cu 在这些金属中的溶解度和原子半径作了比較。按照这一规律，Ag-Au 体系应該是高溶度的一个最好的例証，因为两种組份都是面心立方晶格，原子价相同，而原子半径仅相差 2%。这一結論由事实証实了：Ag-Au 体系形成遍及全部組份的单相置换齐。

表 1.8. 几种銅合金初相的溶解度

（溶度以溶質的原子百分数計算）

系	大小因数	在銅里的溶度		銅的溶度	
Cu-Be	适宜	16.5	Be	2.0	Cu
Cu-Mg	不适宜	6.5	Mg	0.01	Cu
Cu-Zn	适宜	38.4	Zn	2.3	Cu
Cu-Cd	不适宜	1.7	Cd	0.12	Cu
Cu-Ga	适宜	20.3	Ga	很小	
Cu-Tl	不适宜	小		小	
Cu-Ge	适宜	12.0	Ge	小	

另一个例子是某些分子化合物的发現。籠合物（clathrates）是一种大分子将較小的分子或原子包容在籠子結构中的化合物；这一术語常指氫醌类 [p-$C_6H_4(OH)_2$] 的化合物。管合物（adducts）与这相似，是脲素分子形成的长形扭曲柱体狀晶体。在这些化合物中，形成外壳的分子与内包分子間不形成化学鍵，只是一种分子被另一种分子的晶格包围了。由于三个大氫醌分子間的強鍵，使化合物取得了稳定性。当然，只在晶化分子能够形成一个坚固的籠子，而这籠子相对于内包物是足够大的时候才能形成这样的化合物。当内包分子很小时，它可能从晶格的間隙中逸走。例如我們能够制备 A，Kr，Xe，SO_2，HCl，C_2H_2 和氫醌的这类化合物，只需在压力下使氫醌在放有这些气体的容器内結晶就能得到。当重新加热时，气体又会逸出。这在工程应用上很有价值，我們可以在常压和常溫下"貯藏"稀有气体，同时也可以利用这方法分离和提純稀有气体。

脲素和硫脲形成的管合物对工业更为有用。脲素分子不形成上面氫醌分子那样的球体壳，而是結晶成长的扭曲柱体，由三个螺旋体連鎖而成，有管形内心可以包藏长分子。脲素化合物的内部空間小些，能够有效地包藏直鏈分子。硫脲分子所形成的管子其断面較大，直鏈分子在里面会感到太松，因此它可以包藏带支鏈的分子。显

然在这类結构中，組份的比率仅依賴内包分子的長度．因此可以想象，这类化合物的很大一部分沒有化学計量的分子比率，純粹是由于空間要求的偶合才会出現化学計量的化合物．在工程应用上，可以利用它們来分离两种沸点相近而形状不同的化合物，因为一种分子可以装在管子里，而另一种分子由于尺寸不合宜而装不进去；能装的形成管合物而結晶，这样就可以与装不进去的分子分离．例如：正十一烷（$C_{11}H_{24}$；沸点 195.8°C）和十氫化萘（$C_{10}H_{18}$；沸点 193.3°C），或者是苯（沸点 80.1°C）和环已烷（沸点 80.8°C）．这样生成的分子化合物可以用水分解除去脲素，因而回收了被包的分子．

与这同一道理的是分子篩：人造沸石具有天然沸石所具有的一切特性，但如果把人造沸石里的盐和水分子排除出去，那就在人造沸石的晶体里出現了这些分子原来占有的孔隙．这些孔隙有一定大小，是分子的尺寸；因此适合这尺寸的分子就很容易吸附上去为晶体所捕捉，而不合适的分子就很容易通过而“篩出去”了．用不同的晶体和制备方法可以得到不同尺寸的“篩孔”，是分离气体的一个有效方法．

最后我們也可以提起直到現在还沒有制备出一种氟酸盐（M^+FO_3）或过氟酸盐（M^+FO_4），而氯酸盐、过氯酸盐、溴酸盐、过溴酸盐、碘酸盐、过碘酸盐都能制备．看来問題只是因为七价的氟正离子太小了（見表 1.4），半径只有 0.07 埃，而相应的氯离子是 0.26 埃、溴离子是 0.39 埃、碘离子是 0.50 埃，另一方面，二价的氧負离子半径是 1.4 埃；所以即使氟酸或过氟酸中的氧离子已經挤得“背靠背”了，而中間的氟离子还是小得碰不上氧离子的边，不能形成化学鍵．这是分子結构中尺寸效果的又一例子．

第二章　量子力学

如果我們研究的对象是整个的原子或分子（把它們看作是一个单位），并且只限于探討原子或分子在不同条件和环境下作为整体的行为，那末只要經典量子力学的公式和定律就已足够了；只有在涉及原子核以及构成它的基本粒子的时候才需要較新的量子場論．所以就我們的目的来說，也就是就物理力学的目的来說，理論基础只是量子力学的經典部分．这一章簡短地討論一下这部分量子力学的一些概念，它們将有助于我們以后的討論．在这里特别要引进力学体系的能态概念和一些簡单体系的計算方法．我們不打算給出量子理論的全貌，关于这一点讀者可以参考一些优秀的教科书．

2.1. 薛定諤波动方程

薛定諤(Schrödinger)的动力学体系和牛頓(Newton)、拉格朗日(Lagrange)以及哈密尔頓(Hamilton)的动力学体系在目的和方法上都有所不同．牛頓方程使我們能够对一个給定运动状态的体系預測粒子的准确位置和速度，而薛定諤建議了另一种方法：計算体系坐标和时間（不是动量或速度）的一个函数，按照波恩(Born)所研究出来的解释，借助于这函数就能够对体系預測坐标和其他动力学量的可几値．以后認識到，采納这种类型的动力学方程就不能再希望准确地描述体系的行为，也就是說，用量子力学方法討論体系的行为所能达到的精确程度是受着海森堡(Heisenberg)测不准原理的限制的．

利用薛定諤波动方程和它的輔助假設，我們能够确定体系坐标和时間的某些函数 Ψ．这些函数被称为薛定諤波函数或几率幅函数．波函数的絕对值平方解释成一个給定的体系坐标的几率分布函数．其所以把它叫作波动方程是因为它是一个体系坐标的二阶微分方程，和經典力学的波动方程有些相似．但这种相似性只有形式上的意义，在以后的解释中不必多加利用．

除了給出波函数 Ψ，薛定諤方程还提供了一个計算体系的定态能值的方法．定态的存在早已由原子和分子光譜中的断續綫所証实了的．

在下面的討論中，我們把薛定諤方程以及对波函数 Ψ 的輔助限制和波函数的物理意义取作基本假設，就好象以牛頓定律作为重质量力学的基本假設一样．这些假

設只能由預測和实驗結果的符合来驗証. 如果量子力学的定律使我們感到陌生并且似乎违反我們的日常經驗,这只是因为我們不习惯它們,并且我們的日常經驗不可能包括原子和分子范围中的經驗. 当我們知道愈来愈多的理論計算是符合事实的,量子力学就会变成我們的一部分,我們对它就能象对牛頓定律一样地感到熟識,同样地感到自然,我們就会認識到量子力学也是自然規律的一部分. 其实量子力学包括着牛頓力学作为一个特殊情形:当質量象宏观现象中那么大的时候,量子力学就还原成牛頓力学.

讓我們首先考慮具有一个自由度的牛頓体系: 質量为 m 的一个粒子沿一固定直綫运动. 把直綫取作 x 軸,并且假定体系由一个势能函数 $V(x)(-\infty<x<+\infty)$ 描写. 这样一个体系的薛定諤波动方程假設成下面的形式:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+V(x)\Psi(x,t)=-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}, \tag{2.1}$$

其中函数 $\Psi(x,t)$ 叫作含时薛定諤波函数或几率幅函数; h 是普朗克 (Planck) 常数, 等于 $(6.6252\pm 0.0005)\times 10^{-27}$ 尔格·秒. 值得注意的是这一方程在形式上和經典力学的另一分支中的波动方程有些相似, 象一根弦的振动就可以用类似的方程去描述.

薛定諤含时方程和經典牛頓力学的方程

$$H(p_x,x)=T(p_x)+V(x)=E \tag{2.2}$$

有着密切的联系. (2.2) 表示总能量 E 等于动能 T 和势能 V 的总和,并且等于哈密尔頓函数 $H(p_x,x)$. 引进坐标 x 和动量 p_x,方程就变成

$$H(p_x,x)=\frac{1}{2m}p_x^2+V(x)=E. \tag{2.3}$$

現在,我們如果以微分算符 $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$ 代替 p_x,以 $-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$ 代替 E,并引进函数 $\Psi(x,t)$ 使算符作用在它上面,那么方程就变成

$$H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x},x\right)\Psi(x,t)=-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V(x)\Psi=-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \tag{2.4}$$

这与方程(2.1)完全一样. 我們常常把波动方程写成

$$H\Psi=E\Psi, \tag{2.5}$$

当然,在上式中的 H 和 E 我們必須引入算符 $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$ 和 $-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$.

必須認識到, 波动方程和經典能方程之間的相互关系不过提供了一种方便地描述体系的方法, 使我們能够借助于經典动力学的工作者长期以来发展的术語来构成

波动方程. 几乎对所有的原子和分子体系都可以采用經典理論的描述方法写出合适的波动方程，再用上述方法把它們轉換成量子力学語言. 至少有这样的形式关系是很方便的，在以后的討論中，我們将采取这样一些說法如"具有平方反比吸引力的双粒子体系"来代替"波动方程中包含六个坐标和一个函数 e^2/r_{12} 的体系"等等.

2.2. 振幅方程

为了解方程(2.1)，我們用分离变数的方法，也就是将

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t) \tag{2.6}$$

代入方程(2.1)再除以 $\psi(x)\varphi(t)$，就得到

$$\frac{1}{\psi(x)}\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\right\} = -\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi(t)}{dt}, \tag{2.7}$$

上述方程的右方是时間 t 的函数，而左方仅是坐标 x 的函数. 因此方程的每一边就必須等于一个既不依賴 x 也不依賴 t 的数值；也就是說等于一个常数，我們叫它为 E. 现在方程(2.7)可以写成两个方程，就是

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{2\pi i}{h}E\varphi(t) \tag{2.8}$$

和

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x);$$

习惯上把后一方程写成

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h}\{E - V(x)\}\psi(x) = 0. \tag{2.9}$$

方程(2.9)常被称作薛定諤波动方程，有时也叫作振幅方程，因为 $\psi(x)$ 确定函数 $\Psi(x,t)$ 的振幅. 与常数 E 的不同数值相对应，这个方程有不同的解. 我們用下标 n 来区别这些 E 的值，类似地，与 E_n 对应的振幅函数用 $\psi_n(x)$ 表示. $\varphi(t)$ 的方程可以立刻积分出：

$$\varphi_n(t) = e^{-2\pi i E_n t/h}. \tag{2.10}$$

方程(2.1)是綫性的，它的一般解是所有具有任意系数的特殊解的迭加. 所以我們把这个体系的波函数的一般形式表示为

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n\Psi_n(x, t) = \sum_n a_n\psi_n(x)e^{-2\pi i\frac{E_n}{h}t}, \tag{2.11}$$

其中 a_n 是常数. 符号 $\sum\limits_n$ 表示对 E_n 的断續值求和，或者是对一連續区間积分，也可

以同时包含两种情况，按照特殊例子的需要而定.

以后会指出，关于波函数的物理意义所作的一般假設、要求常数 E_n 代表体系处在不同定态时的能量，因此把 E_n 叫作波动方程的特性能值或本征值. 既然我們要把波函数的絕对值平方解释成几率分布函数，为了使解释能說得通，而且不含糊，就必須給波函数以某些限制，例如单值性等等. 事实上要成为合适的波函数，薛定諤波动方程的解必須是連續的、单值的，而且一般的来說，在体系的全部位形空間(也就是对体系的所有可能的坐标 x)中是有限的.

对一給定的体系，特性能值 E_n 可以是一組断續值，或者有一連續的区間，也可以是两种情况都有. 和光譜相似，常常說在这三种情形中能值是一組断續譜，連續譜，或两者并存. 习惯地把图 2.1 所表示的体系的特性能值标記成：E_0 是最低态、E_1 其次，并依此类推. 这些能值与波函数 $\psi_0(x)$, $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$ 等是对应的. E_n 和 $\psi_n(x)$ 的下标 n（整数）叫作量子数. 对这样一个一維体系，数 n 等于 ψ_n 所有的节点数目. 正如图 2.1 所示，假使 E 大于 $V(-\infty)$ 或 $V(+\infty)$ 中的一个，分析的結果指出，E 的值是連續的，因此，当 $x\to-\infty$ 或 $x\to\infty$ 时，如果 $V(x)$ 趋近有限值，特性能值就会同时有連續譜和断續譜.

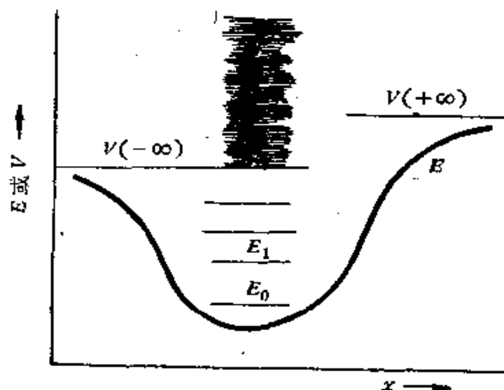


图 2.1.

在波动方程和它的解的物理解释中，$\Psi(x, t)$ 的共軛复数 $\Psi^*(x, t)$ 是和 $\Psi(x, t)$ 等价的. Ψ^* 滿足的波动方程是(2.1)的复数共軛，就是

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2\Psi^*(x, t)}{\partial x^2}+V^*(x)\Psi^*(x, t)=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi^*(x, t)}{\partial t}, \tag{2.12}$$

这个共軛方程的一般解是

$$\Psi^*(x, t)=\sum_n a_n^*\Psi_n^*(x, t)=\sum_n a_n^*\psi_n^*(x)e^{\frac{2\pi i}{h}E_n t}. \tag{2.13}$$

必須注意，含时指数項在 $\Psi^*(x, t)$ 和 $\Psi(x, t)$ 中是不同的，形成共軛复数时要去掉負号. 另一方面，振幅函数 $\psi_n(x)$ 常常是实数，在这种場合就有 $\psi_n^*(x)=\psi_n(x)$.

2.3. 波函数的物理意义

我們考虑波动方程的某一个給定的一般解 $\Psi(x, t)$. 在給定的时刻 t, Ψ 和它的

共軛复数的乘积 $\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$ 是一个对 $-\infty$ 到 $+\infty$ 中間的所有 x 的值(也就是一維体系的全部位形空間)都有定义的函数。关于 Ψ 的物理意义,我們作如下的假設:

量 $\Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx$ 是物理状态由波函数 $\Psi(x, t)$ 所代表的体系在时間 t 处在位形空間的 x 到 $x+dx$ 区間内的几率。位形由位形空間中的一个点表示。換句話說, $\Psi^*(x, t)\Psi(x, t)$ 是体系位形的几率分布函数。在上面討論的簡单例子中, $\Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx$ 是粒子在时間 t 处在 x 到 $x+dx$ 間的几率。

为了使这一假設合理,函数 $\Psi(x, t)$ 必須归一化;因为在全部位形空間中找到粒子的几率必然等于1,这就要求适当选择方程(2.11)中的常数 a_n,使得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx = 1. \tag{2.14}$$

我們可以把各个振幅函数 $\psi_n(x)$ 也独立地归一化,使它們滿足方程

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = 1. \tag{2.15}$$

同时可以証明,振幅方程的独立解总是可以滿足积分关系式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = 0 \qquad m \neq n. \tag{2.16}$$

这时,我們說函数是互相正交的。这样一組滿足(2.15)和(2.16)的 ψ 叫作一組正交归一函数。利用这些关系式就可以发現,当系数 a_n 滿足关系式

$$\sum_n a_n^* a_n = 1 \tag{2.17}$$

时, $\Psi(x, t) = \sum\limits_n a_n\Psi_n(x, t)$ 就归一化了。

让我們考虑某一个体系的几率分布函数 Ψ^*, 这个体系处在波函数 $\Psi(x, t) = \sum\limits_n a_n\psi_n(x)e^{-2\pi i\frac{E_n}{h}t}$ 和它的共軛复数 $\Psi^*(x, t) = \sum\limits_m a_m^*\Psi_m^*(x)e^{2\pi i\frac{E_m}{h}t}$ 所代表的状态中。将这两个級数乘在一起, $\Psi^*\Psi$ 就有下面的形式:

$$\Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = \sum_n a_n^* a_n\psi_n^*\psi_n(x) + \sum_m \sum_n{}' a_m^* a_n\psi_m^*(x)\psi_n(x)e^{2\pi i\frac{E_m-E_n}{h}t},$$

其中 Σ' 表示只包括 $m \neq n$ 的項。一般来說,既然二重求和号中包含有时間的指数因子,那么几率分布函数就和时間有关,而体系的性質也就依賴于时間而变化。只有在对应于某一本征值 E_n 的系数 a_n 以外其他系数 a_n 都等于零的时候, $\Psi^*\Psi$ 才和 t 无关。在这一情形中,波函数将只有一項, $\psi_n(x)e^{-2\pi i\frac{E_n}{h}t}$; 振幅函数 $\psi_n(x)$ 是振幅方程的特殊解。对这样一种状态,由几率分布函数給出的体系性質也和时間无关,因此这种状态称作定态。

假使我們問:"在时間 t,物理位形由波函数 Ψ 代表的体系量它的坐标 x 将会得到怎样的平均值?"那么上述对 $\Psi^*\Psi$ 給的解释就給出解答:

$$\bar{x}=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)xdx,$$

也就是,x 的值对所有位形进行了平均,而用函数 $\Psi^*\Psi$ 作为权重或几率函数. 类似的积分对坐标 x 的任意函数 $F(x)$ 給出平均值:

$$\bar{F}=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)F(x)dx. \tag{2.18}$$

为了能够求得包含动量 p_x 和坐标 x 的更一般的力学量 $G(p_x,x)$ 的平均值,我們作更一般的假設如下:

对某一个物理位形由波函数 $\Psi(x,t)$ 代表的体系,其力学量 $G(p_x,x)$ 的平均值将由下列积分給出:

$$\bar{G}=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*(x,t)G\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x},x\right)\Psi(x,t)dx, \tag{2.19}$$

其中算符 G 是作用在 $\Psi(x,t)$ 上的,而在 $G(p_x,x)$ 中用 $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$ 代替 p_x,这里的积分伸展到体系的全部位形空間.

一般来說,G 的测量結果并不由这一 $\bar{G}$ 的表示式給定. $\bar{G}$ 实际上是对相同体系(位形由 Ψ 代表)同时测量的平均值,或者是对同一体系重复测量的平均值,每次测量前必須使体系恢复同一位形. 例如,如果 Ψ 对 x 值的某一个区間是有限的(图 2.2),那么 x 的测量値就可以是这一区間中的任何数值,出現的几率为 $\Psi^*\Psi$. 只有当除 $x=a$ 外,$\Psi^*\Psi$ 对所有的 x 值都为零,就象图 2.2 中的曲綫 B 所示的那样,在测量 x 时所得到的特殊值 $x=a$ 的几率才能等于 1. 在这种情形里,测量 x^r 得到 a^r 的几率是 1;所以对这样一个几率分布函数有 $\overline{x^r}=(\bar{x})^r$. 数学家也曾經指出:力学量 G 的几率分布属 B 型的充分条件是等式 $\overline{G^r}=(\bar{G})^r$ 对所有 r 值成立,也就是 G 可以精确地测到.

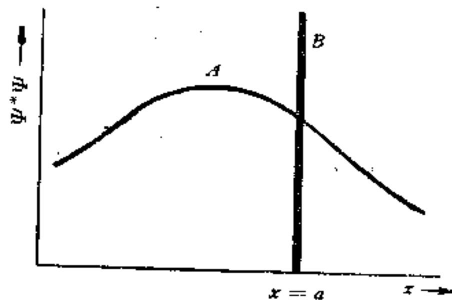


图 2.2.

甚至在体系处于波函数 $\Psi_n(x,t)=\psi_n(x)e^{-2\pi i\frac{E_n}{h}t}$ 代表的定态时,对一个任意的力学量也只能测出一个平均值. 但是与哈密尔頓函数 $H(p_x,x)$ 对应的定态体系的能量,却有一个确定的数值等于解波动方程时得到的本征值 E_n. 所以体系处在定态

的时候，能量可以精确地测到．为了証明这一点，我們計算 $\overline{H^r}$ 和 $(\overline{H})^r$．$\overline{H}$ 由积分

$$\overline{H} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi_n}{dx^2} + V(x)\psi_n(x)\right\}dx$$

給出，式中原有的包含时間的因子等于 1，所以不再出現了．利用方程(2.9)就化为

$$\overline{H} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) E_n \psi_n(x) dx,$$

或者，因为 E_n 是常数，且 $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = 1$，故

$$\overline{H} = E_n. \tag{2.20}$$

用类似的方法，重复应用方程(2.9)，就能得到 $\overline{H^r} = E_n^r$．这样我們就証明了 $\overline{H^r} = (\overline{H})^r$，根据前面的論証，体系的能量就有确定的数值 E_n．

2.4. 諧振子

作为用薛定諤方程解力学体系的第一个例子，我們选择一維諧振子，所以挑选这个体系，不仅因为这个例子能很好地說明应用波动方程的方法，同时也因为这个体系在以后的应用上相当重要．

在經典力学中，对某一彈性系数为 k 的綫形彈簧，在某一位置 x 时的势能是 $\frac{1}{2}kx^2$．假設 m 是質量，ν 是振子的頻率，則 $k=4\pi^2 m\nu^2$．因此可以写成 $V(x)=2\pi^2 m\nu^2 x^2$，表示我們在考虑一个具有經典頻率 ν 的諧振子．将这个势能代入一維体系的波动方程中去，那么，

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - 2\pi^2 m\nu^2 x^2)\psi = 0. \tag{2.21}$$

为了方便起見，我們引入

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= 8\pi^2 mE/h^2; \\ \alpha &= 4\pi^2 m\nu/h, \end{aligned}\right\} \tag{2.22}$$

于是

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\lambda - \alpha^2 x^2)\psi = 0. \tag{2.23}$$

我們希望 $\psi(x)$ 对 $-\infty < x < +\infty$ 間的所有 x 值都滿足这一个方程，并且滿足函数是連續的、单值的和在全空間是有限的条件．現在令

$$\xi = \sqrt{\alpha}\, x, \tag{2.24}$$

方程(2.23)变成

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - \xi^2\right)\psi = 0, \tag{2.25}$$

我們試用下面的解:

$$\psi = Ce^{\xi^2/2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}).$$

这个解显然是适于用来作为波函数的,其中 C 是待定的归一化常数. 为了看它是否能滿足方程(2.25)、我們先求微商

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = C\frac{d^2}{d\xi^2}\left\{e^{\xi^2/2}\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2})\right\} =$$

$$= Ce^{\xi^2/2}\left\{(\xi^2+1)\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}) + 2\xi\frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}}(e^{-\xi^2}) + \frac{d^{n+2}}{d\xi^{n+2}}(e^{-\xi^2})\right\} =$$

$$= Ce^{\xi^2/2}\left\{(\xi^2+1)\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}) + 2\xi\frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}}(e^{-\xi^2}) - 2\frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}}(\xi e^{-\xi^2})\right\},$$

括弧中的最后一項可以用欧拉公式展开:

$$-2\frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}}(e^{-\xi^2}\xi) = -2\xi\frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}}(e^{-\xi^2}) - 2(n+1)\frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}).$$

因此方程(2.25)給出

$$\frac{\lambda}{\alpha}\psi = \xi^2\psi - \frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \xi^2\psi - \psi\{(\xi^2+1) - 2(n+1)\} = (2n+1)\psi.$$

所以本征值为

$$\lambda = (2n+1)\alpha = \left(n+\frac{1}{2}\right)2\alpha,$$

于是由方程(2.22),

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu, \qquad n = 0, 1, 2, 3, \cdots \tag{2.26}$$

說明了間断能态有均匀的間隔, n 确定量子能級序数,一般叫作主量子数.

关于方程(2.26)有一个値得注意的結果,就是最低能态不为零, 而是等于 $\frac{1}{2}h\nu$. 这就是所謂的零点能,它表示了即使在最低能态时,質点也不停止运动. 这一事实和測不准原理密切相关,在这个原則下,質点实际上是永远不停止游移的. 对于宏观質量, ν 总不很大,由于 h 是一个非常小的量,所以 $h\nu$ 在数値上也是很小的. 这样零点能也就可以忽略不計. 其次能級的間隔是 $h\nu$, 所以間隔也是很小,因此对于一个宏观質量, 能量几乎是連續的, 所以对于宏观質量可以忽略量子效应. 只是对微观体系,量子效应才是重要的. 低能級能量的大小与 h 和頻率 ν 的乘积同級,这就是量子力学的特征結果,并且将要在下面的討論中常常用到.

波动方程的这一个解可以写成更普遍的归一化形式:

$$\psi_n = \left\{\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{2^n n!}\right\}^{1/2} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \tag{2.27}$$

其中 $H_n(\xi)$ 是厄密 (Hermite) n 次多項式,它是由下面的式子来計算的:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}). \tag{2.28}$$

对最低能态 ($n = 0$) 及次一个能态 ($n = 1$), 我們有

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha}{2}x^2}, \quad \psi_1(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{2\alpha}\, x e^{-\frac{\alpha}{2}x^2}. \tag{2.29}$$

它們的平方就是几率分布函数, 如图 2.3 所示. 在图中我們还表示了粒子位置的經典几率. 这样,量子情形和經典情形的差异就清楚地显示出来了. 按照經典理論,振子的最小能量是 $E = 0$,并相当于停在平衡位置上的振子能量. 在这情况下,除了点

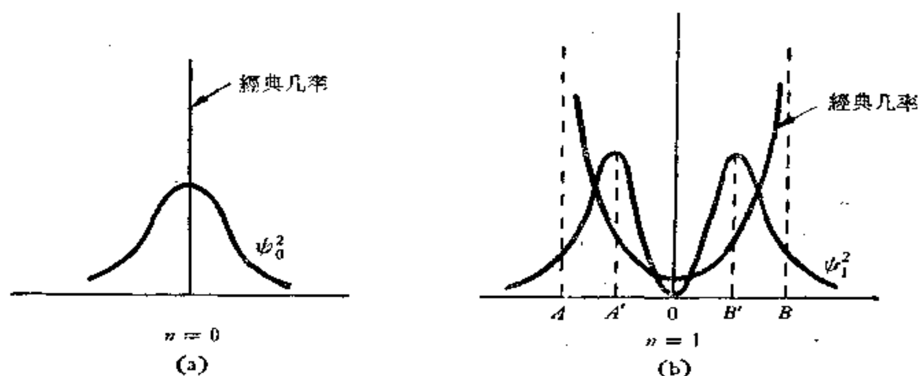


图 2.3.

$x = 0$ 外,几率处处为零. 在量子情形中,原点处有最大几率,但由于零点能的存在,在原点以外找到粒子的几率也不等于零. 当 $n = 2$ 时,可以看到量子几率在經典的运动边界 (A 和 B 点) 附近也具有极大值,和經典情形不同的是在边界以外找得粒子的几率也不等于零. 这似乎是一个令人惊异的結果:"粒子能穿透到一个势能大于总能量的区域中去." 但是这种情况对量子力学来説并沒有任何矛盾, 因为根据測不准原理,粒子的位置和速度是不能同时測准的量, 因此,总能量和势能也不是同时能測准的量.

对于較高的能态, $n > 0$, ψ_n 有 n 个零点, 所以几率分布函数 $\psi_n^*\psi_n = \psi_n^2$ 也有 n 个零点,这也是量子力学的一个值得注意的結果. 但是假使我們不管这些零点的存在,随着 $n \to \infty$ 时几率分布函数的一般形状是和諧振子的經典几率分布函数越来越

接近的．图 2.4 表示 $n = 10$ 的情形．这結果或者是可以想象的，因为对于宏观质量来說，大的 n 值才有实际意义，而那时量子力学和經典力学的結果就很接近．

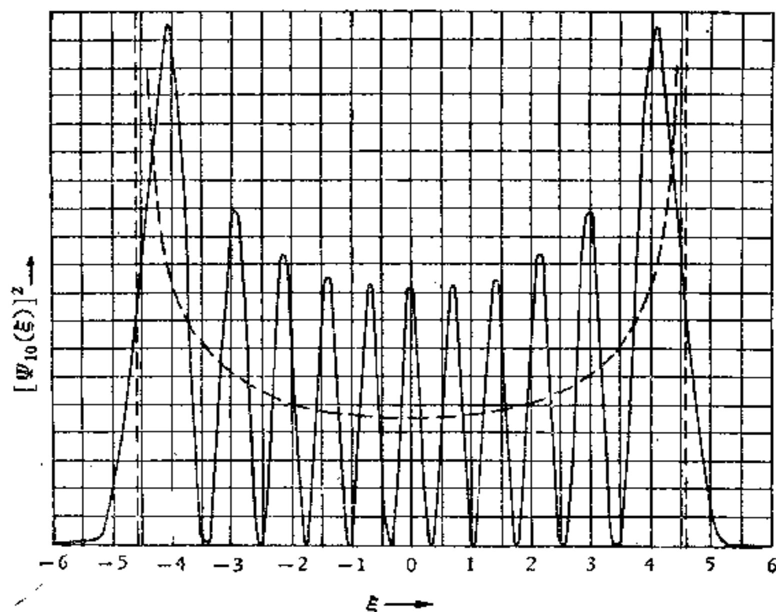


图 2.4.

2.5. 点粒子的体系

对三維空間中相互作用的 N 个粒子的体系，薛定諤方程和前节中处理的一自由度簡单体系十分相似．含时方程是一个有 $3N + 1$ 个独立变数（N 个粒子的 $3N$ 个笛卡尔坐标和时間）的偏微分方程，波函数是这 $3N + 1$ 个变数的函数．和簡单体系一样，利用类似的变换可以使含时方程分离成只含时間的方程和包含 $3N$ 个坐标的振幅方程．只含时間的方程和簡单体系的方程相同，所以对点粒子的一般体系，定态波函数与时間的关系与一維情形相同．但是振幅方程就不是原来的一个变数的常微分方程，而是 $3N$ 个独立变数即 $3N$ 个坐标的偏微分方程．为了方便起見，我們說这是 $3N$ 維位形空間中的方程，意思就是要找一个对 $3N$ 个笛卡尔坐标 $x_1 \cdots z_N$ 的一切数值（$-\infty$ 到 $+\infty$）都能满足方程的解；这样的解是 $3N$ 个坐标的振幅函数，也就是位形空間中的一个函数．位形空間中的一个点与坐标 $x_1 \cdots z_N$ 的一組确定数值对应，因此在一般空間中确定了粒子的位置，也就是确定了体系的位形．关于一般体系的波动方程，波函数的附加条件，以及波函数的物理意义是和一自由度体系相似的，唯

一的变化是因位形空間的維数增加而引起的.

諾我們考虑包含N个点粒子的体系：这N个粒子的質量为$m_1, m_2, \cdots, m_N$，处在以势能函数$V(x_1, y_1, \cdots, z_N; t)$表示的力場影响下，在三維空間中运动. 这里$x_1\cdots z_N$是$N$个粒子的$3N$个笛卡尔坐标. 代表粒子間的相互作用或者粒子和外力場的相互作用，或者是两种情况共存的势能函数V只可以是$3N$个坐标的函数，也可以是时間的函数. 在前一种情形，$V = V(x_1\cdots z_N)$，我們的体系也就是保守体系. 我們的主要兴趣就集中在这一类型的体系上，因此，我們的討論就只限于这些体系. 这一体系的薛定諤波动方程是

$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z_i^2}\right)+V\Psi=-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{2.30}$$

这个方程經常写成

$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\nabla_i^2\Psi+V\Psi=-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t},$$

其中∇_i^2是第i个粒子的拉普拉斯算符，也就是

$$\nabla_i^2=\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}.$$

可以注意到，一般体系的含时薛定諤方程和經典能量方程在形式上是相互关联的，其关系和前节中的一自由度体系相同. 对点粒子的牛頓体系有能量方程

$$H(p_{x_1}\cdots p_{z_N}, x_1\cdots z_N, t)=T(p_{x_1}\cdots p_{z_N})+V(x_1\cdots z_N, t)=E. \tag{2.31}$$

把动能用动量表出来就变成

$$H(p_{x_1}\cdots p_{z_N}, x_1\cdots z_N, t)=\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2m_i}(p_{x_i}^2+p_{y_i}^2+p_{z_i}^2)+V(x_1\cdots z_N, t)=E. \tag{2.32}$$

現在用算符$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_1}\cdots\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z_N}$代替$p_{x_1}\cdots p_{z_N}$，又以算符$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$代替$E$，并引进$\Psi(x_1\cdots z_N, t)$，使算符作用在它上面，方程就变为

$$H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_1}\cdots\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z_N}, x_1\cdots z_N, t\right)\Psi=$$

$$=-\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\nabla_i^2\Psi+V\Psi=-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}.$$

这与方程(2.30)一致. 恰如在一維情形中那样，波动方程可以形式地簡写成

$$H\Psi=E\Psi. \tag{2.33}$$

現在讓我們把注意力轉到保守体系上，这时V只是$3N$个坐标的函数. 解这一

情形中的波动方程,我們可以象§2.1中的簡单問题一样地进行．这就是令

$$\Psi(x_1\cdots z_N,\ t)=\psi(x_1\cdots z_N)\varphi(t), \tag{2.34}$$

代入方程(2.30)中,我們就有对ψ和φ的两个方程:

$$\frac{d\varphi(t)}{dt}=-\frac{2\pi i}{h}E\varphi(t) \tag{2.35}$$

和

$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\nabla_i^2\psi+V\psi=E\psi;$$

后一方程常写作

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\nabla_i^2\psi+\frac{8\pi^2}{h^2}(E-V)\psi=0, \tag{2.36}$$

这是点粒子保守系的薛定諤振幅方程．为了能够把解采納作波函数,方程的解要滿足§2.2所給的輔助条件．这些条件必須在全部位形空間中成立，也就是对$3N$个坐标中的每一个从$-\infty$到$+\infty$間的所有数値都成立．就象一維情形一样,只对能量参数E的某些数值有适合的解存在．这些数值可以是間断的，或連續的，或两者都有．

通常可以用$3N$个整数来标記能量参数的各个有效值和对应的振幅函数，它們代表与$3N$个坐标結合的量子数$n_1\cdots n_{3N}$．結合的方式将用以后的例子来說明．現在我們用一个字母n代表所有的量子数$n_1\cdots n_{3N}$，并且用簡单的符号E_n和ψ_n代替$E_{n_1\cdots n_{3N}}$和$\psi_{n_1\cdots n_{3N}}$.

把$\varphi(t)$的方程(2.35)积分,得

$$\varphi(t)=e^{-2\pi i\frac{E_n}{h}t}, \tag{2.37}$$

这和一維情况完全相同．波动方程的各个特殊解将是

$$\Psi_n(x_1\cdots z_N,\ t)=\psi_n(x_1\cdots z_N)e^{-2\pi i\frac{E_n}{h}t}, \tag{2.38}$$

这代表了体系的各个定态．波动方程的一般解是

$$\Psi(x_1\cdots z_N,\ t)=\sum_n a_n\Psi_n(x_1\cdots z_N,\ t)=\sum_n a_n\psi_n(x_1\cdots z_N)e^{-2\pi i\frac{E_n}{h}t}, \tag{2.39}$$

其中a_n是常数．符号$\sum\limits_n$代表对所有的間断E_n值求和以及对所有的連續E_n值积分．

波函数$\Psi^*(x_1\cdots z_N,\ t)$是共軛波动方程

$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\nabla_i^2\Psi^*(x_1\cdots z_N,\ t)+V^*(x_1\cdots z_N,\ t)\Psi^*(x_1\cdots z_N,\ t)=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} \tag{2.40}$$

的一个解. 对保守体系,这个方程的一般解是

$$\Psi^*(x_1\cdots z_N, t) = \sum_n a_n^* \Psi_n^*(x_1\cdots z_N, t) = \sum_n a_n^* \psi_n^*(x_1\cdots z_N) e^{2\pi i \frac{E_n}{h} t}. \quad (2.41)$$

对这一般体系波函数的物理意义与 § 2.3 中关于一自由度体系的討論非常相似. 因此,量 $\Psi^*(x_1\cdots z_N, t)\Psi(x_1\cdots z_N, t)dx_1\cdots dz_N$ 是物理状态由波函数 $\Psi(x_1\cdots z_N, t)$ 所代表的体系在时間 t 处在位形空間的体积单元 $dx_1\cdots dz_N$ 中的几率. $\Psi^*\Psi$ 就起着体系位形的几率分布函数的作用. 函数 $\Psi(x_1\cdots z_N, t)$ 必須归一化,就是要满足方程

$$\int \Psi^*(x_1\cdots z_N, t)\Psi(x_1\cdots z_N, t)d\tau = 1, \quad (2.42)$$

其中符号 $d\tau$ 代表位形空間中的体积单元 $dx_1\cdots dz_N$,而积分拓展到全部位形空間. 按照方程

$$\int \psi_n^*(x_1\cdots z_N)\psi_n(x_1\cdots z_N)d\tau = 1 \quad (2.43)$$

也可以使振幅函数 $\psi(x_1\cdots z_N)$ 归一化.

更进一步,还可以用

$$\int \psi_m^*(x_1\cdots z_N)\psi_n(x_1\cdots z_N)d\tau = 0 \qquad m \neq n \quad (2.44)$$

使波函数正交. 如果用这样一些正交归一的波函数,将一般的波函数 Ψ 如方程(2.39)和(2.41)展开,其归一化条件为

$$\sum_n a_n^* a_n = 1. \quad (2.45)$$

和 § 2.3 类似的論証說明 $\Psi_n(x_1\cdots z_N, t) = \psi_n(x_1\cdots z_N)e^{-2\pi i \frac{E_n}{h} t}$ 給出的几率分布函数是和时間无关的,因此与定态对应.

根据 § 2.3 所示的綫索, 可以給波函数指出更一般的物理解释. 如果 $G(p_{x_1}\cdots p_{z_N}, x_1\cdots z_N, t)$ 是体系的某一个动力学的量,它的平均值用 $\bar{G}$ 表示,于是

$$\bar{G} = \int \Psi^*(x_1\cdots z_N, t) G\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_1}\cdots\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z_N}, x_1\cdots z_N, t\right)\Psi(x_1\cdots z_N, t)d\tau, \quad (2.46)$$

其中算符 G 是从 $G(p_{x_1}\cdots p_{z_N}, x_1\cdots z_N, t)$ 把其中的 $p_{x_1}\cdots p_{z_N}$ 代之以 $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_1}\cdots\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z_N}$ 而得来的. 积分也是拓展到全部的位形空間.

2.6. 氫原子

現在我們来說明氫原子的量子力学計算. 我們将会看到, 由于氫原子是两質点

(一个电子和一个质子)組合,从这一概念出发,我們能够很精确地計算氫原子的定态和其他重要性質. 質子和电子之間可能有的相互作用是万有引力和静电力. 但是静电力,或者是庫侖力远比万有引力要大得多,所以我們可以忽略掉万有引力. 为了广泛起見,我們令核电荷是 $+Ze$(对質子 $Z=1$),电子电荷是 $-e$. 那么体系的势能就是 $-Ze^2/r$,这里 r 是核和电子間的距离. 假使我們将核和电子的笛卡尔坐标写作 x_1, y_1, z_1 和 x_2, y_2, z_2,而将它們的質量写作 m_1 和 m_2,則波动方程的形式就成为

$$\frac{1}{m_1}\left(\frac{\partial^2\psi_T}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi_T}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2\psi_T}{\partial z_1^2}\right)+\frac{1}{m_2}\left(\frac{\partial^2\psi_T}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2\psi_T}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2\psi_T}{\partial z_2^2}\right)+$$

$$+\frac{8\pi^2}{h^2}(E_T-V)\psi_T=0, \tag{2.47}$$

其中

$$V=-\frac{Ze^2}{\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}}, \tag{2.48}$$

这里 E 与 ψ 的下标 T 是表明整个体系的物理量,它們包含有六个坐标.

波动方程立刻可以分离成两个,一个代表把原子作为整体的平移运动,另一个代表两个粒子的相对运动. 当势能 V 象上面所說那样,只是两个粒子的相对坐标的函数,也就是 $V=V(x_1-x_2, y_1-y_2, z_1-z_2)$,那么并不需要知道势能函数的具体形式,就可以完成波动方程的分解. 例如,氫原子处在 z 方向的恆定电場中时,由于場强 E 产生的势能是 $eEz_2-eEz_1=-eE(z_1-z_2)$,就可以包括在这类情形中.

为了有效地进行分离,我們引进新变数 x, y, z,它們是体系質量中心的笛卡尔坐标;此外 r, θ, φ 是第二个粒子相对于第一个粒子的极坐标. 这些坐标和两个粒子的笛卡尔坐标的关系如下:

$$\left.\begin{aligned} x&=\frac{m_1x_1+m_2x_2}{m_1+m_2},\\ y&=\frac{m_1y_1+m_2y_2}{m_1+m_2},\\ z&=\frac{m_1z_1+m_2z_2}{m_1+m_2};\end{aligned}\right\} \tag{2.49}$$

$$\left.\begin{aligned} r\sin\theta\cos\varphi&=x_2-x_1,\\ r\sin\theta\sin\varphi&=y_2-y_1,\\ r\cos\theta&=z_2-z_1.\end{aligned}\right\} \tag{2.50}$$

新变数的引入是很容易完成的,这样,方程(2.47)就轉化成下列形式:

$$\frac{1}{m_1+m_2}\left(\frac{\partial^2\psi_T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi_T}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi_T}{\partial z^2}\right)+\frac{1}{\mu}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial^2\psi_T}{\partial\varphi^2}\right)+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi_T}{\partial\theta}\right)\right\}+\frac{8\pi^2}{h^2}\{E_T-V(r,\theta,\varphi)\}\psi_T=0, \quad (2.51)$$

其中引进的符号 μ 代表下列数量:

$$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \quad 或 \quad \frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}, \quad (2.52)$$

μ 是体系的約化質量. 如果 m_1 和 m_2 有很大的差別时, μ 接近于較小質点的質量. 我們注意到第一个括弧中是 ψ_T 在笛卡尔坐标 x, y, z 中的拉普拉斯算符, 而第二个大括弧中是 ψ_T 在极坐标 r, θ, φ 中的拉普拉斯算符. 所以我們就企图来分离这个方程,而把 ψ_T 表示为 x, y, z 的函数和 r, θ, φ 的函数的乘积:

$$\psi_T(x, y, z; r, \theta, \varphi)=F(x, y, z)\psi(r, \theta, \varphi). \quad (2.53)$$

把方程(2.53)代入方程(2.51),就得到

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 F}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 F}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2(m_1+m_2)}{h^2}E_{tr}F=0 \quad (2.54)$$

和

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+$$

$$+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{E-V(r, \theta, \varphi)\}\psi=0, \quad (2.55)$$

并且

$$E_{tr}+E=E_T. \quad (2.56)$$

这一方程系有一个簡單的解释: 方程(2.54)显然是一个質量等于 m_1+m_2 (体系的質量总和)的粒子的波动方程,其空間坐标为 m_1 和 m_2 的質量中心. 这里的势能是零,所以它实际上是描述自由粒子的运动; E_{tr} 也就是自由粒子的平动能. 方程(2.55)是具有势能 V 和約化質量 μ 的粒子的波动方程,它描述了体系的内部运动, E 是体系的内部能量.

如果我們再限制势能 V 只是 r 的函数,

$$V=V(r),$$

方程(2.55)能够进一步分离. 我們写

$$\psi(r, \theta, \varphi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi), \quad (2.57)$$

代入方程(2.55)并除以 $R\Theta\Phi$,就变成

$$\frac{1}{r^2R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left\{\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}\right\}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\left\{\frac{1}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right\}+$$
$$+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{E-V(r)\}=0. \tag{2.58}$$

在乘上 $r^2\sin^2\theta$ 以后，第二项留下的部分 $\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}$ 只能够是独立变数 φ 的函数，但从整个方程来看，却等于一些与 φ 无关的項．所以这一項应該等于常数，我們把这个常数写作 $-m^2$:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2\Phi. \tag{2.59}$$

于是包含有 θ 与 r 的方程可以写成

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}+\frac{1}{\sin\theta}\left\{\frac{1}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right\}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{E-V(r)\}=0.$$

这方程的第二項和第三項与 r 无关，而余下的部分和 θ 无关，所以我們能够使这两个部分的每一部分都等于常数．令包含 θ 項的部分等于常数 $-\beta$，而包含 r 項的部分等于 $+\beta$，我們得到两个方程

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta+\beta\Theta=0 \tag{2.60}$$

和

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{\beta}{r^2}R+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{E-V(r)\}R=0. \tag{2.61}$$

为了确定容許的能值，現在可以解方程(2.59)，(2.60)和(2.61)．解的步驟如下：首先找出方程(2.59)的合适解和参数 m 的相应数值．将这些 m 值代入方程(2.60)，就能发現 β 只能在某些值时方程(2.60)才有合适的解．最后把这些結果引进方程(2.61)，我們就找到能級 E．

2.7. 自由粒子

在进行氫原子的內部动力学的詳細計算以前，我們先研究由方程(2.54)描述的原子整体的运动．我們用 M 表示体系的总质量 m_1+m_2，于是平动波函数就由下列方程决定:

$$\frac{\partial^2F}{\partial x^2}+\frac{\partial^2F}{\partial y^2}+\frac{\partial^2F}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2M}{h^2}E_{tr}F=0. \tag{2.62}$$

現在让我們試用解

$$F(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z). \tag{2.63}$$

于是方程(2.62)給出

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}+\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}+\frac{8\pi^2M}{h^2}E_{\mathrm{tr}}=0,$$

其中每一項应該是常数. 因而,我們可以令

$$\left.\begin{aligned}\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{8\pi^2M}{h^2}E_xX=0,\\ \frac{d^2Y}{dy^2}+\frac{8\pi^2M}{h^2}E_yY=0,\\ \frac{d^2Z}{dz^2}+\frac{8\pi^2M}{h^2}E_zZ=0,\end{aligned}\right\} \tag{2.64}$$

其中

$$E_x+E_y+E_z=E_{\mathrm{tr}}. \tag{2.65}$$

方程(2.64)的解是

$$\left.\begin{aligned}X=N_x\sin\left\{\frac{2\pi}{h}\sqrt{2ME_x}(x-x_0)\right\},\\ Y=N_y\sin\left\{\frac{2\pi}{h}\sqrt{2ME_y}(y-y_0)\right\},\\ Z=N_z\sin\left\{\frac{2\pi}{h}\sqrt{2ME_z}(z-z_0)\right\}.\end{aligned}\right\} \tag{2.66}$$

現在必須考察函数 F, $E_{\mathrm{tr}}=E_x+E_y+E_z$ 应該取怎样的数值才能滿足 § 2.5 所規定的波函数条件. 因为正弦函数是連續的、单值的,并对幅角的所有实数值是有限的,加在 E 上的唯一限制是: E_x, E_y 和 E_z 必須是正的, 因此 E_{tr} 也只能是正的数值. 这样我們就得出結論:自由粒子可能的能值是連續的.

在討論这一个体系的波函数的物理意义时, 讓我們首先考虑 E_y 和 E_z 为零, 而 $E_x=E_{\mathrm{tr}}$ 的波函数所代表的物理状态. 函数

$$\Psi(x,y,z,t)=N\sin\left\{\frac{2\pi}{h}\sqrt{2ME_{\mathrm{tr}}}(x-x_0)\right\}e^{-2\pi i\frac{E_{\mathrm{tr}}}{h}t}$$

是一組波前与 x 軸垂直的駐波. 波長由下式給定:

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2ME_{\mathrm{tr}}}}. \tag{2.67}$$

在經典力学中以速度 v 运动的質量为 M 的自由粒子具有总能量 $E_{\mathrm{tr}}=\frac{1}{2}Mv^2$. 或者我們把动能写为 $T_x=\frac{1}{2M}p_x^2$, T_x 的平均值可以計算如下:

$$\overline{T}_x = \frac{1}{2M}\int \Psi^*\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi d\tau =$$

$$= \frac{1}{2M}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left(\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2ME_{tr}}\right)^2\int \Psi^*\Psi d\tau = E_{tr}.$$

类似地，我們能找到 $\overline{T_x^r} = E_{tr}^r = (\overline{T}_x)^r$，按照 § 2.3 的討論，这表示沿 x 軸运动的动能有确定的数值 E_{tr}，它的几率分布函数除对这数值外都为零，因而我們有 $2ME_{tr}=p_x^2=M^2v^2$. 方程(2.67)就可以写成

$$\lambda = \frac{h}{Mv}, \tag{2.68}$$

这是和具有質量 M 及速度 v 的运动粒子相关联的德・布洛依 (de Broglie) 波长的表示式.

利用单色平面波函数 $N\sin\left\{\frac{2\pi}{h}\sqrt{2ME_{tr}}(x-x_0)\right\}e^{-2\pi i\frac{E_{tr}t}{h}}$，我們可以发現 p_x 的平均值 $\bar{p}_x$ 为零. 这不能解释成粒子沿 x 軸的运动方向是时正时負，而是粒子沿其中一个方向运动，但在两个运动方向上的几率相等. 为了作出一个代表运动粒子的波函数 Ψ，可以用基本解迭加，这里不再进行描述，讀者可以参閱量子力学的书籍.

2.8. 氫原子的內部动力学

現在我們轉向氫原子的內部动力学問題. 首先我們看到方程(2.59)的解是

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}, \tag{2.69}$$

为了滿足单值条件，参数 m 必須是整数. 因此 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots$. $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ 是归一化因子，也就是

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*(\varphi)\Phi_m(\varphi)d\varphi = 1. \tag{2.70}$$

为了找函数 $\Theta(\theta)$，我們引进

$$z = \cos\theta, \tag{2.71}$$

方程(2.60)就变成

$$\frac{d}{dz}\left[(1-z^2)\frac{d\Theta}{dz}\right] + \left[\beta - \frac{m^2}{1-z^2}\right]\Theta = 0. \tag{2.72}$$

这个微分方程的解是熟知的关联勒让德 (Legendre) 函数 $P_n^m(z)$，而这个函数的定义是

$$P_n^m(z) = (-1)^m(1-z^2)^{\frac{1}{2}m}\frac{d^m P_n(z)}{dz^m}, \tag{2.73}$$

其中 $P_n(z)$ 是勒讓德 n 次多項式. 两件事情立刻很清楚: m 必須是正的才不会使解在 $z=\pm 1(\theta=0, 2\pi)$ 时变为无穷大. 所以实际上这解应写成

$$\Theta = (-1)^{|m|}(1-z^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{|m|}P_l(z)}{dz^{|m|}}. \tag{2.74}$$

另外 $P_l(z)$ 的次数 l 也必須是正整数,必須等于或大于 $|m|$ 才不会使解等于零. 将这解代入方程(2.72)就找到

$$\beta = l(l+1), \qquad l = |m|, |m|+1, |m|+2, \cdots. \tag{2.75}$$

更詳細的研究指出,这样規定的解是唯一可用的波函数 $\Theta(\theta)$. 在物理术語中, m 叫作磁量子数而 l 是角量子数. 应該在这里着重指出,現在得到的 $\Phi(\varphi)$ 和 $\Theta(\theta)$ 是与势能函数 $V(r)$ 无关的, 对任意的 $V(r)$ 它們都适用, 在以后我們将利用这一个事实. $V(r)$ 的效应只对波函数 $R(r)$ 出現,我們就来証明这一点.

利用(2.75), $R(r)$ 的方程(2.61)就变成

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[-\frac{l(l+1)}{r^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E-V)\right]R=0. \tag{2.76}$$

在庫侖引力的情形下, $V(r) = -Ze^2/r$, Z 是核电荷的数目, 或者是原子序数. 让我們首先考慮 E 是負值的情形,这相当于总能量不足使原子离解的情形. 引进符号

$$\alpha^2 = -\frac{8\pi^2\mu E}{h^2}$$

和

$$\lambda = \frac{4\pi^2\mu Ze^2}{h^2\alpha}, \tag{2.77}$$

以及新的自变数

$$\rho = 2\alpha r, \tag{2.78}$$

方程(2.76)变成

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{dR}{d\rho}\right)+\left\{-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\frac{\lambda}{\rho}\right\}R=0 \qquad 0\leqslant\rho\leqslant\infty. \tag{2.79}$$

現在把应变数改变如下:

$$R = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}L(\rho), \tag{2.80}$$

那么 $L(\rho)$ 的方程是

$$\rho\frac{d^2L}{d\rho^2}+\{2(l+1)-\rho\}\frac{dL}{d\rho}+(\lambda-l-1)L=0, \tag{2.81}$$

满足方程的解是关联拉盖尔 (Laguerre) 多項式 $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$，其中

$$\lambda = n, \qquad n = 整数 \tag{2.82}$$

和

$$L_r^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s}\left\{e^\rho \frac{d^r}{d\rho^r}(\rho^r e^{-\rho})\right\}. \tag{2.83}$$

从方程 (2.83) 的定义,我們看到圓括弧中的量是一个 r 次的多項式. 为了使关联拉盖尔多項式不等于零,那么必須使

$$n = l+1, l+2, \cdots, \tag{2.84}$$

n 叫作主量子数.

利用勒让德多項式和拉盖尔多項式的已知性质,我們能够决定 $\Theta(\theta)$ 和 $R(r)$ 的归一化因子. 实际上,

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta); \tag{2.85}$$

$$R_{nl}(r) = -\left[\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}\right]^{1/2} e^{-\rho/2}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \tag{2.86}$$

其中

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2\mu e^2}. \tag{2.87}$$

由于这些多項式是相互正交的，所以波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}\Phi_m(\varphi)$ 也是相互正交的,也就是,

$$\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi)\psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi)r^2\sin\theta d\varphi d\theta dr,$$

在 $n \neq n'$, $l \neq l'$ 和 $m \neq m'$ 时等于零. 当 $n = n'$, $l = l'$ 和 $m = m'$ 时积分是 1.

让我們作一个簡单的数字計算:在最低能級, $n = 1$, $l = m = 0$, 于是

$$\psi_{100} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{\rho}{2}}.$$

电子与核的平均径向距离 $\bar{r}$ 是

$$\bar{r} = \int_0^\infty \psi_{100}^* r\psi_{100} r^2 dr = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\int_0^\infty e^{-\rho}r^3 dr.$$

利用(2.78),

$$\bar{r} = \frac{1}{4}\frac{1}{\alpha^4}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\int_0^\infty \rho^3 e^{-\rho}d\rho = \frac{3}{2\alpha^4}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3,$$

再利用(2.77),我們最終得到

$$\bar{r} = \frac{3}{2}\frac{h^2}{4\pi^2\mu Z e^2} = \frac{3}{2}\frac{a_0}{Z}. \tag{2.88}$$

类似地，

$$(\overline{r^3})^{1/3} = \left(\frac{15}{2}\right)^{1/3} \frac{a_0}{Z}. \tag{2.89}$$

基于有效体积的观点，可以認为这是基态时原子的尺寸．对氫原子，$Z=1$，$a_0=0.529$ 埃；$\bar{r}=0.794$ 埃，$(\overline{r^3})^{1/3}=1.046$ 埃．最后的数值与表 1.7 中列举的范德华半径 1.3 埃是接近的，这表明了我們的理論是与事实相符合的．

2.9. 类氫原子的能級

引进(2.77)中的 λ 值并解 E，就发现(2.84)給出能量表示式

$$\left.\begin{aligned} E_n &= -\frac{2\pi^2\mu Z^2e^4}{h^2n^2} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} = -\frac{Z^2}{n^2}E_H, \\ \text{其中}\quad R &= \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3c} \quad \text{和} \quad E_H = Rhc. \end{aligned}\right\} \tag{2.90}$$

这里可以看出，类氫原子处在量子数 n，l 和 m 代表的状态时，能量和 l，m 无关，仅依賴于主量子数 n．既然 m 可以是零，方程(2.75)和(2.84)就指出 n 可以是数值 1，2，3，$\cdots$．除了 $n=1$ 以外，每个能級都是退化的，对应于同一能級可以有几个波函数的独立解．与每一組不同的 n，l，m 值对应的波函数是独立的．这些量子数的容許值是

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots;$$
$$l = |m|, |m|+1, |m|+2, \cdots;$$
$$n = l+1, l+2, l+3\cdots.$$

我們可以把它們改写成

主量子数

$$n = 1, 2, 3\cdots;$$

角量子数

$$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1;$$

磁量子数

$$m = -l, -l+1, \cdots, -1, 0, +1, \cdots, +(l-1), +l.$$

因此，对給定的 n 和 l 有 $2l+1$ 个独立的波函数；对給定的 n 值有 n^2 个独立波函数，也就是对每一能值有 n^2 个独立波函数．具有相同 n 和 l 的 $2l+1$ 个波函数形成完整子羣，具有同一 n 值的 n^2 个波函数形成完整羣．

对具有正 E 值的波动方程作类似处理，結論是对所有的正 E 值都有合适的解，因

此它的能譜是連續的，而对負 E 值能譜是不連續的．这一点可以从 § 2.2 的一般討論中預期到．我們不在这里处理关于正 E 值的波函数，因为在以后的討論中并不应用它們．

2.10. 电子自旋

在前几节中，我們处理了类氫原子并給出能級的完整描述．現在出現的基本問題是：在多电子原子中，核外电子如何配布？我們由基本原理知道有某些条件限制了可能的电子状态数目．到現在为止，我們討論过三个量子数 n，l 和 m，但这还不足以完全地描写一个电子的行为．除了这些数量外，电子还具有表示式为 $\sqrt{s(1+s)}\cdot\frac{h}{2\pi}$ 的角动量，与这相联系的有一个磁矩．这一性質通常称作电子自旋，是欧倫倍克（Uhlenbeck）和哥德斯密（Goudsmit）为了解释原子光譜綫的多重分裂現象所引進的假定．上述表示式中的参数 s 被称为自旋量子数，它只能有 $\pm\frac{1}{2}$ 的数值．

由薛定諤方程不能推論出电子自旋現象是这一处理的缺点．狄拉克（Dirac）的相对論量子力学，虽然发展到現在只能用来討論单个質点，但却能导出結論：粒子的状态由四个量子数描述，其中之一是自旋量子数．

自旋量子数的两个数值可以看作是自旋角动量相对于軌道角动量的两种可能取向．在原子中任意两个电子，若有相同的自旋量子数就被認为自旋的方向是平行的．如果两个电子的自旋量子数不同，也就是 $s=+\frac{1}{2}$ 与 $-\frac{1}{2}$，則自旋是反平行的．

明确了描述电子状态的四个量子数 n，l，m 和 s 以后，我們回到多电子原子的可能电子态問題上来．泡利（Pauli）的不相容原理說：同一原子中，沒有两个电子能有完全相同的四个量子数．假使原子中的两个电子有相同的 n，l，m，它們的自旋必然是反平行的．利用这一原理可以构成多电子原子中电子在各种状态上的配布．我們不再在这里象物理或化学的教科书那样作詳細的討論．

2.11. 分子能級的分类

原子核質量比电子質量大很多，这一簡单特点是各种分子的近似处理法的基础．这隐示了与核运动联系的能量比电子繞核运动的能量要小得多．因为运动周期的数量級是 $\hbar$[1] 被能量除，故分子中原子核的运动周期也就比电子周期長得多．因此在

1）通用符号“$\hbar$”等于 $h/2\pi$.

計算电子运动时，可以把核看作固定不动：而且在計算核运动时可以假定对每一瞬間的核布置，电子都有相应那么一个核布置的自已的定常运动；也就是电子运动能够及时地适应核位形的变化。

分子中原子核要求有一个介乎完全松散和完全密集的結构之間的稳定平衡的布置。完全松散的結构是不稳定的，根本不能形成分子；完全密集的結构也是不稳定的，因为原子核带正电，在短距时会互相排斥。原子核的运动能够分成平移，以平衡布置整体的剛体般的轉动，以及各原子核在平衡位置邻近的振动即分子的內部振动。如原子一样，平移运动和自由粒子的平移相同，沒有非經典的运动特点。

因此，我們可以把分子的能級分成电子能級、振动能級和轉动能級三种型式，我們可以估計这些能級的相对数量級。假定分子的綫性尺度的数量級为 a。与价电子（它运动时几乎扫过全部分子容积，而不是約束在近核的內层）的运动联系的能量数量級与一个在半径为 a 的圓軌道上运动的、質量为 m 的电子的能量同級，也就是

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}, \tag{2.91}$$

当 a 的数量級是几个埃的情况，这个能量相当于在可見与紫外光譜区的跃迁頻率。

为了估計振动能，我們把每一种簡正振动型看作質量 M 和弹性系数为 K_0 的諧振子。M 和典型的核質量同級。K_0 可以这样估計，沿一簡正振动型位移一分子尺度 a 那样大的距离，一定会产生数量級相当于 E_e 的能量变化，因为这样大的位移一定会引起电子波动的畸变；因此我們令 $K_0 \sim E_e/a^2$。于是与一个低能振型联系的能量是

$$E_v \sim \hbar\left(\frac{K_0}{M}\right)^{1/2} \sim \frac{\hbar^2}{(mM)^{1/2}a^2} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_e. \tag{2.92}$$

取 M 是五个质子的質量，那么 $M/m \sim 10^4$。E_v 差不多比 E_e 小一百倍，与近紅外区的跃迁相当。

轉动能 E_r 可以用分子的轉动慣量 $J(\sim Ma^2)$ 来估計。 低能轉动型的能量数量級为 $\hbar^2/J$，我們有

$$E_r \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2} \sim \frac{m}{M} E_e. \tag{2.93}$$

这差不多又比 E_v 小一百倍，与远紅外区的跃迁相当。

由方程(2.92)和(2.93)可以預料到：电子能級、振动能級和轉动能級可以看作是基于小比率 $\frac{m}{M}$（它通常在 10^{-3}—10^{-5} 范圍里）的展开式中相繼高次的項。这实际上就

是波恩和奥本海謨 (Oppenheimer)[1] 的处理方法. 他們用典型的核振动位移和核間距离(数量級是 a)的比例作为展开参数. 能量为 E_v 和弹性系数为 K_0 的振子位移的数量級为

$$\left(\frac{E_v}{K_0}\right)^{1/2} \sim a\left(\frac{E_v}{E_e}\right)^{1/2}.$$

所以展开参数为

$$\left(\frac{E_v}{E_e}\right)^{1/2} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}. \qquad (2.94)$$

用术語来說,电子能級是零級項,振动能級是二級項,而轉动能級是四級項;相应于第一級和第三級能量的运动并不存在,也就沒有第一級和第三級的能量.

2.12. 分子的波动方程

按照 § 2.5,可以立刻写出分子的不包含时間的薛定諤方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2M_j}\nabla_j^2 + V\right)\psi = E\psi, \qquad (2.95)$$

其中包括 n 个电子和 N 个原子核,而 V 是各对静电作用势能的总和. M_j 是第 j 个核的質量, E 是总能量. 如果以方程(2.94)所表示的量为基准,那么很显然,核的动能将是一个四級項. 假使把这略去,波函数 ψ 中包含的核坐标 R_j 就仅仅作为参数,而方程(2.95)是以 r_i 为坐标的、描述电子运动的波动方程,原子核固定在 R_j. 在这一情形中,电子波函数 $u_{R_j}(r_i)$ 和能量 $U(R_j)$ 对应. 把 $U(R_j)$ 看作势函数可以得到核运动的方程,并且利用它可以得到核的波函数 $w(R_j)$.

我們把 ψ 写成下列形式:

$$\psi(r_i, R_j) = u_{R_j}(r_i)w(R_j), \qquad (2.96)$$

其中 u 满足方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 + V\right)u_{R_j}(r_i) = U(R_j)u_{R_j}(r_i). \qquad (2.97)$$

对每一种核的排列, $U(R_j)$ 作为方程(2.97)的本征値来求得. 一般地,与分子的不同电子态对应可以有几个解; 必須注意保証 u 和 U 随 R_j 連續地改变, 特别是在体系退化的时候更加要注意. 将方程(2.97)乘以 $w(R_j)$, 則由于算符 ∇_i^2 对 $w(R_j)$ 不起作

---

1) Born and Oppenheimer, *Ann. d. Physik*, **84** (1927), 457.

用,我們得到

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2+V\right)\phi=U(R_j)\phi.$$

由方程(2.95)減去这一方程,我們就有

$$\left[-\sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2M_j}\nabla_j^2+U(R_j)\right]\phi=E\phi,$$

这可以重新写成

$$u_{R_j}(r_i)\left[-\sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2M_j}\nabla_j^2+U(R_j)-E\right]w(R_j)=$$

$$=\sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2M_j}\left[w(R_j)\nabla_j^2u_{R_j}(r_i)+2\nabla_jw(R_j)\cdot\nabla_ju_{R_j}(r_i)\right]. \qquad (2.98)$$

但是我們在前面已經論証过,电子运动的振幅比原子核运动的振幅大得多,也就是方程(2.94)的参数是很小的. 在这种情况下,电子的运动范围把整个原子核的組織包括在內,不会对細微的各个核位置变化有敏感,也就是說,电子波函数 $u_{R_j}(r_i)$ 不能強烈地依賴 R_j,所以 $\nabla_ju_{R_j}(r_i)$ 是小量. 于是方程(2.98)的右方全是小量并可以略去. 所以

$$\left[-\sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2M_j}\nabla_j^2+U(R_j)\right]w(R_j)=Ew(R_j), \qquad (2.99)$$

这是原子核运动的近似波动方程.

2.13. 双原子分子

現在我們要考慮最簡单的分子——双原子分子的原子核波函数和对应的能級. 我們将假定第 n 个电子能量 U_n 現在仅是核間距离 r 的已知函数. 双原子分子的振动–轉动波函数 $\psi_{n,v}$ 适合

$$\frac{1}{M_1}\nabla_1^2\psi_{n,v}+\frac{1}{M_2}\nabla_2^2\psi_{n,v}+\frac{8\pi^2}{h^2}\{E_{n,v}-U_n(r)\}\psi_{n,v}=0, \qquad (2.100)$$

其中 $\psi_{n,v}=\psi_{n,v}(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2)$ 是核运动的波函数,M_1 和 M_2 是两个核各自的質量,而

$$\nabla_i^2=\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}, \qquad i=1,2, \qquad (2.101)$$

x_i, y_i, z_i 是第 i 个核相对于固定在空間中的軸的笛卡尔坐标. 方程(2.100)与氫原子的波动方程一致,不过这里的两个粒子都是原子核而不是一个質子和一个电子.

所以在处理这一方程时可以和前面的氢原子方程联系起来(参看 § 2.6 和 § 2.8). 在 $U_n(r)$ 的形式中代入 r 的方程以前,所有的步驟是相同的. 因此,分子的内部运动的方程变成

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+$$
$$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E-U(r))\psi=0, \tag{2.102}$$

其中 μ 是約化質量,

$$\mu=\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}, \tag{2.103}$$

而 r, θ, φ 是第二个核相对于作为原点的第一个核的极坐标. 假若我們写

$$\psi(r, \theta, \varphi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi), \tag{2.104}$$

如同对类氢原子一样,我們有

$$\Phi_M(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{iM\varphi} \tag{2.105}$$

和

$$\Theta_{KM}(\theta)=\left\{\frac{(2K+1)(K-|M|)!}{2(K+|M|)!}\right\}^{1/2}P_K^{|M|}(\cos\theta), \tag{2.106}$$

其中 $P_K^{|M|}(\cos\theta)$ 是一个关联勒让德函数. 按照分子光譜学家的习惯,K 称为角量子数,M 称为磁量子数. K 与 M 都必須是整数,并且

$$\left.\begin{aligned}&K=0, 1, 2, \cdots;\\&M=-K, -K+1, \cdots, 0, \cdots, K-1, K.\end{aligned}\right\} \tag{2.107}$$

正如氫原子的情形,量子数 M 和 K 代表角动量.

$R(r)$ 的方程是

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[-\frac{K(K+1)}{r^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\{E-U(r)\}\right]R=0. \tag{2.108}$$

利用替换

$$R(r)=\frac{S(r)}{r}, \tag{2.109}$$

我們有

$$\frac{d^2S}{dr^2}+\left[-\frac{K(K+1)}{r^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\{E-U(r)\}\right]S=0. \tag{2.110}$$

2.14. $U(r)$ 的性質

$U(r)$ 的理論計算需要解电子运动的波动方程，这是一个很难的問題，只有对氫分子那样的最簡单的分子才能給出滿意的答案．所以通常都是經驗地确定 $U(r)$．假定一些包含有可以調节的参数的合理形式，这些参数最后由观察到的能級和計算的能級对比來确定．

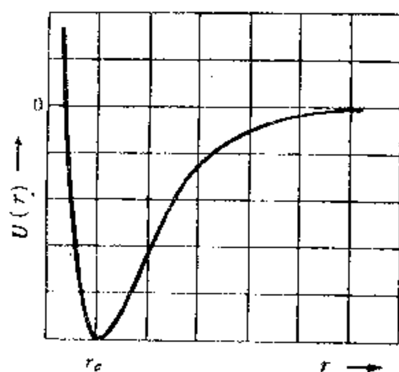


图 2.5.

基于一些象氫分子那样的簡单分子的計算和实驗的結果，我們知道对一个稳定的双原子分子 $U(r)$ 的曲綫，在平衡距离 r_e 处有一个极小値，当 $r < r_e$ 时曲綫很陡地上升，而在 $r > r_e$ 时則很平地伸展出去，就象图 2.5 給出的那样．当分子处在較低振动态时，核处在平衡位置附近．对这些能态，只有近 r_e 的一段 $U(r)$ 才是重要的．对于高能态，振动的振幅来得大了，就需要完整的 $U(r)$ 曲綫．在 r 增大时 U 趋近一个常数，这一性質对較高的能級有特殊的意义，并且反映了这样的事实：只要有足够的能量传递給分子，它就会离解成两个原子．

2.15. 剛性綫轉子的簡单势

关于双原子分子的原子間的力能够作出的最簡单的假定是：力正比于核間距 r 和它的平衡値 r_e 的差値．因为 U 在 r_e 处有一极小，从而在 r_e 附近，

$$U(r) = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e}(r-r_e)^2 + \cdots, \tag{2.111}$$

在 r_e 处 U 取作零，所以能量 W 是从 $U(r_e)$ 量起的．令

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e} = k \tag{2.112}$$

和

$$\rho = r - r_e, \tag{2.113}$$

由方程(2.110)得到

$$\frac{d^2S}{d\rho^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{E - \frac{1}{2}k\rho^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{K(K+1)}{(r_e+\rho)^2}\right\}S = 0.$$

由于这一近似只对小 ρ 値适用，因此上述方程中最后一項应該展成

$$\frac{1}{(r_e+\rho)^2}=\frac{1}{r_e^2}\left\{1-2\frac{\rho}{r_e}+3\frac{\rho^2}{r_e^2}+\cdots\right\}.$$

保留到 ρ 的平方項，方程可以写作

$$\frac{d^2S}{d\rho^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{E-K(K+1)\sigma+2K(K+1)\frac{\sigma}{r_e}\rho-\right.$$
$$\left.-\left[3K(K+1)\frac{\sigma}{r_e^2}+\frac{1}{2}k\right]\rho^2\right\}S=0, \tag{2.114}$$

其中

$$\sigma=\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}=\frac{\hbar^2}{2I_e}, \tag{2.115}$$

I_e 是分子轉动慣量的平衡值。

利用

$$\rho=\zeta+\frac{K(K+1)\sigma r_e}{3K(K+1)\sigma+\frac{1}{2}kr_e^2}, \tag{2.116}$$

我們能够把(2.114)化为(2.25)那样的諧振子方程：

$$\frac{d^2S}{d\zeta^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{\left[E-K(K+1)\sigma+\frac{\{K(K+1)\sigma\}^2}{3K(K+1)\sigma+\frac{1}{2}kr_e^2}\right]-\right.$$
$$\left.-\left[\frac{1}{2}k+3K(K+1)\frac{\sigma}{r_e^2}\right]\zeta^2\right\}S=0. \tag{2.117}$$

边界条件是在 $r=0$ 和 $r=\infty$ 时 S 等于零。这一条件和諧振子的边界条件有些不同：对諧振子在 $\zeta=\pm\infty$ 时 S 是零。但是因为 S 在經典許可的区域以外迅速地減少，把这两个条件看作等价，实际上也并不会引进严重的誤差，所以我們可以用諧振子的波函数作为函数 S 的近似。

于是能級为

$$E_{v,K}=K(K+1)\sigma-\frac{\{K(K+1)\sigma\}^2}{3K(K+1)\sigma+\frac{1}{2}kr_e^2}+\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e', \tag{2.118}$$

其中

$$\nu_e'=\frac{1}{2\pi}\left\{\frac{kr_e^2+6K(K+1)\sigma}{\mu r_e^2}\right\}^{1/2}=$$
$$=\frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}\left\{1+3\frac{K(K+1)\sigma}{kr_e^2}+\cdots\right\}. \tag{2.119}$$

如果我們引入在平衡状态附近的振动頻率 ν_e，

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}, \tag{2.120}$$

就得到最終的近似公式

$$E_{v,K} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_e + K(K+1)\frac{\hbar^2}{2I_e} - \frac{K^2(K+1)^2\hbar^4}{8\pi^2\nu_e^2 I_e^3}. \tag{2.121}$$

第一項显然是分子被看作諧振子的振动能；第二項是假定分子为刚体时的轉动能；第三項的来源是：考虑非刚性分子由于轉动产生分子的伸长，伸长后角慣量又有所改变，因此又产生这个修正項。更高次的項并不可靠，因为所假定的势函数不够精确。大多数分子的实驗数据很好地适合方程(2.121)。对于更精确的工作，还需要其他的項并且需要比(2.111)更精确的势函数。

前面已經說过，量子数 K 是和分子的轉动关联的。但是現在得到的轉动能是 $K(K+1)\frac{\hbar^2}{2I_e}$。若 p_θ 是轉动的角动量，就正如綫性动量的情形，轉动能是 $\frac{1}{2I_e}p_\theta^2$。所以对任何特殊 K 值，角动量是

$$p_\theta = \sqrt{K(K+1)}\hbar = \sqrt{K(K+1)}\,\frac{h}{2\pi}, \qquad K = 0, 1, 2, \cdots, \tag{2.122}$$

因为按照方程(2.107)，有 $2K+1$ 个 M 值与各各不同的波函数对应，也与不同的轉动軸定向对应，所以轉动态是 $2K+1$ 重退化的。事实上发現在任意特别选定的方向，例如分子的軸(取作 z 軸)上角动量的分量是

$$M\frac{h}{2\pi}. \tag{2.123}$$

这些結果对任何具有轉动慣量为 I_e 的刚性綫轉子都是对的。需要着重指出的是：按照方程(2.115)，决定 I_e 的是平衡核間距和核质量，而不是原子的质量。

2.16. 莫尔斯势

刚才所給出的簡单处理与实驗有一些不符合的地方，上节給出的是有均匀間隔的能級，而实驗观察到的振动能級却显示出随 v 增加而收斂。为了获得这样一个特点，就需要用比前节中的势函数更接近于真实的势函数 $U(r)$，特别要注意对大 r 值时势函数的行为。

莫尔斯（P. M. Morse）建議了下列形式的势函数：

$$U(r) = D\{1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\}, \tag{2.124}$$

它在 $r = r_e$ 处有极小值为零，对大的 r 值趋近于某一有限值 D. 在 $r = 0$ 处，实际的势能函数应該是无穷大，但莫尔斯势却是有限的. 不过，莫尔斯势在这一点的值也很大，所以这一缺陷并不严重.

将(2.124)代入(2.110)，我們得到

$$\frac{d^2S}{dr^2} + \left\{-\frac{K(K+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - D - De^{-2\alpha(r-r_e)} + 2De^{-\alpha(r-r_e)})\right\}S = 0. \quad (2.125)$$

我們作下列替换：

$$y = e^{-\alpha(r-r_e)}, \quad \frac{d}{dr} = -\alpha y\frac{d}{dy}, \quad \text{而 } A = \frac{K(K+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}, \quad (2.126)$$

方程变为

$$\frac{d^2S}{dy^2} + \frac{1}{y}\frac{dS}{dy} + \frac{2\mu}{\alpha^2\hbar^2}\left(\frac{E-D}{y^2} + \frac{2D}{y} - D - \frac{Ar_e^2}{y^2r^2}\right)S = 0. \quad (2.127)$$

最后一項是轉动和振动型的耦合效应，所以在低轉动和振动态时是很小的. 在平衡时 $r = r_e$, $y = 1$, 我們把 $(r_e/r)^2$ 展成 $(y-1)$ 的冪級数：

$$\frac{r_e^2}{r^2} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\ln y}{\alpha r_e}\right)^2} = \frac{1}{\left\{1 - \frac{\ln[1 + (y-1)]}{\alpha r_e}\right\}^2} =$$

$$= \frac{1}{\left\{1 - \frac{(y-1)}{\alpha r_e} + \frac{1}{2}\frac{(y-1)^2}{\alpha r_e} - \cdots\right\}^2} =$$

$$= 1 + \frac{2}{\alpha r_e}(y-1) + \left(-\frac{1}{\alpha r_e} + \frac{3}{\alpha^2 r_e^2}\right)(y-1)^2 + \cdots.$$

只用已經写出的前三項，方程(2.127)就变成

$$\frac{d^2S}{dy^2} + \frac{1}{y}\frac{dS}{dy} + \frac{2\mu}{\alpha^2\hbar^2}\left(\frac{E - D - C_0}{y^2} + \frac{2D - C_1}{y} - D - C_2\right)S = 0, \quad (2.128)$$

其中

$$\left.\begin{aligned} C_0 &= A\left(1 - \frac{3}{\alpha r_e} + \frac{3}{\alpha^2 r_e^2}\right), \\ C_1 &= A\left(\frac{4}{\alpha r_e} - \frac{6}{\alpha^2 r_e^2}\right), \\ C_2 &= A\left(-\frac{1}{\alpha r_e} + \frac{3}{\alpha^2 r_e^2}\right). \end{aligned}\right\} \quad (2.129)$$

現在用下列替换可以把(2.128)化成前面处理过的氫原子的径向函数方程：

$$\left.\begin{aligned} S(y) &= e^{-z/2} z^{b/2} F(z), \\ z &= 2dy, \\ d^2 &= \frac{2\mu}{\alpha^2\hbar^2}(D + C_2), \\ b^2 &= -\frac{8\mu}{\alpha^2\hbar^2}(E - D - C_0). \end{aligned}\right\} \tag{2.130}$$

于是就有

$$\frac{d^2F}{dz^2} + \left(\frac{b+1}{z} - 1\right)\frac{dF}{dz} + \frac{v}{z}F = 0, \tag{2.131}$$

其中

$$v = \frac{\mu}{\alpha^2\hbar^2 d}(2D - C_1) - \frac{1}{2}(b + 1). \tag{2.132}$$

这一方程与氫原子的半径波函数的方程很相似，并且能够用拉盖尔多項式解．v 的本征值是 0, 1, 2, $\cdots$．利用(2.130)和(2.132)解 E，得

$$E_{K,v} = D + C_0 - \frac{\left(D - \frac{1}{2}C_1\right)^2}{(D + C_2)} + \frac{2\alpha\hbar\left(D - \frac{1}{2}C_1\right)}{\sqrt{2\mu}\sqrt{D + C_2}}\left(v + \frac{1}{2}\right) - \\ - \frac{\alpha^2\hbar^2}{2\mu}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{2.133}$$

因为 A 是很小的，因此我們应該把上面的表示式展成 C_1/D 和 C_2/D 的冪次項，于是

$$\frac{E_{K,v}}{hc} = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + K(K + 1)B_e - \\ - D_eK^2(K + 1)^2 - \alpha_e\left(v + \frac{1}{2}\right)K(K + 1), \tag{2.134}$$

而

$$\left.\begin{aligned} \omega_e &= \frac{\alpha}{2\pi c}\sqrt{\frac{2D}{\mu}}, \\ x_e &= \frac{h\omega_e c}{4D}, \\ B_e &= \frac{h}{8\pi^2 I_e c} \qquad (I_e = \mu r_e^2), \\ D_e &= \frac{\hbar^3}{128\pi^6\mu^3\omega_e^2 c^3 r_e^6} = \frac{\hbar^3}{128\pi^6 I_e^3\omega_e^2 c^3}, \\ \alpha_e &= \frac{3h^2\omega_e}{16\pi^3 I_e D}\left(\frac{1}{\alpha r_e} - \frac{1}{\alpha^2 r_e^2}\right), \end{aligned}\right\} \tag{2.135}$$

其中 c 是真空中的光速．

这一关系式几乎对所有双原子分子都能給出非常精确的能級数值. 无須說明,所有的計算是关于較低电子能級的. (2.134) 中的常数的实驗値曾經由赫兹堡 (G. Herzberg)[1] 給出. 根据假定的势函数 $V(r)$,显然由(2.134)計算的 E 只当 $E < D$ 时才有意义. 对 $E > D$, 按照 § 2.2 的一般討論,能級应該是連續的而不是間断的. 所以間断能級的数目是有限的. 在应用 (2.134) 时必須記住这一事实. 基态 ($v = 0$, $K = 0$) 的能量是

$$\frac{E_{0,0}}{hc} = \omega_e \frac{1}{2} - x_e\omega_e \frac{1}{4}. \tag{2.136}$$

$E_{K,v}$ 和 $E_{0,0}$ 的差値是

$$\frac{[E_{K,v} - E_{0,0}]}{hc} = v\omega^* - v(v-1)x^*\omega^* + K(K+1)B_0 - \\ - K^2(K+1)^2D_0 - vK(K+1)\alpha_e, \tag{2.137}$$

其中

$$\omega^* = \omega_e(1 - 2x_e),\ x^*\omega^* = x_e\omega_e,\ B_0 = B_e - \frac{1}{2}\alpha_e,\ D_0 = D_e. \tag{2.138}$$

离解能是 $D - E_{0,0}$, 即

$$E_{离解} = D - \frac{1}{2}\omega_e\left(1 - \frac{x_e}{2}\right)hc. \tag{2.139}$$

D 可以按照 (2.135) 由 ω_e 和 x_e 計算出来, 所以离解能也可以从光譜数据計算出来. 但是 (2.135) 由各种近似得到,这样测定的离解能不可能希望是准确的; 实际上也常和用更直接的方法所确定的数値不很一致. 我們可以举一个例子,考虑氯化氫(HCl)分子,就有

$$\omega_e = 2988.95\ \text{厘米}^{-1},$$
$$x_e\omega_e = 51.65\ \text{厘米}^{-1},$$
$$B_e = 10.5909,$$
$$D_e = 0.0004,$$
$$\alpha_e = 0.3019;$$

$$\frac{E_{离解}}{hc} = \frac{D}{hc} - \frac{\omega_e}{2} + \frac{x_e\omega_e}{4} = \frac{\omega_e^2}{4(x_e\omega_e)} - \frac{\omega_e}{2} + \frac{x_e\omega_e}{4} = \\ = \frac{(\omega_e - x_e\omega_e)^2}{4x_e\omega_e} = \frac{(2988.95 - 51.65)^2}{4 \times 51.65},$$

1) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structures", Vol. I, "Diatomic Molecules" (Prentice-Hall), 1939, p. 121.

$$E_{\text{离解}}/\text{克分子 HCl} = 6.02472 \times 10^{23} \times 6.6252 \times 10^{-27} \times 2.997929 \times 10^{10} \times$$

$$\times \frac{2937.3^2}{4 \times 51.65} \times 2.3889 \times 10^{-11}\text{ 大卡/克分子} =$$

$$= \frac{6.02472 \times 6.6252 \times 2.997929 \times 29.373^2 \times 0.23889}{4 \times 51.65}\text{大卡/克分子} =$$

$$= 119.2\text{ 大卡/克分子}.$$

实驗值是 102.1 大卡/克分子，約有 17% 的誤差；但作为估計則是够用的了．这説明从光譜的数据，我們能估計分子的离解能．

2.17. 多原子分子

在前节中我們看到，虽然在原則上分子的結构和能态可以用量子力学計算，而实际上只有最簡单的問題；如类氫原子才能够准确地解出来．甚至于相当簡单的双原子分子也需要用近似的核間势；因此多原子分子的理論計算几乎是不可能的，幸而对我們在以后的計算來說，有粗略的近似已經足够．因为各种原子核的体积是这样的小，常常可以把核看作质点．那么多原子分子中核的相对运动是由各种振动方式組成的．在这一粗略近似中，我們将認为每一种振型是一个諧振子，而忽略非諧性．一旦給定了各种基頻，如 § 2.4 所述，就很容易計算能級的分布．我們也忽略轉动和振动間的相互作用，也就是把轉动考虑成刚体的．

假如分子是綫性的，轉动态就已經在 § 2.15 中討論过了．若分子是非綫性的，但有这样的对称軸使得繞对称軸的轉动慣量是 C，而繞另两个通过重心垂直对称軸的轉动慣量都是 A，則分子就是一个对称陀螺．对这样一个对称陀螺，轉动能級已計算出来（可参看量子力学的书籍），

$$E_{J,K} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{J(J+1)}{A} + K^2\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\right\}, \tag{2.140}$$

其中 J 是总的轉动量子数．$Kh/2\pi$ 是角动量沿陀螺对称軸的分量．除这些量子数外，还有另一个量子数 M；$Mh/2\pi$ 給出沿任意固定在空間中的軸的分量．这些量子数可能取的值是

$$\left.\begin{aligned} J &= 0, 1, 2, \cdots; \\ K &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots, \pm J; \\ M &= 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm J. \end{aligned}\right\} \tag{2.141}$$

当 K 是零，E 的表示式就化为綫轉子的表示式．于是能量与 M 无关，也不依賴于 K 的

符号，因此对給定 J 的能級退化次数是 $2J+1$ 或 $4J+2$，視 K 是否等于零而定．当分子的結构已知，A 和 C 就可以由原子核的質量算出．

多原子分子的振动頻率可由紅外光譜測定．若 n 是分子中原子的数目，每一个原子有三个自由度，总共就有 $3n$ 个自由度．分子整体的平移运动有三个自由度．对一个綫性分子来說有二个轉动自由度，对于非綫性分子来說有三个轉动自由度；因此对于綫性分子就有 $3n-5$ 个振动頻率，对非綫性分子有 $3n-6$ 个振动頻率．但是分子中常有某些对称性，并非所有的頻率都不同．但是波动力学和数学中的羣論結合以后，就能够迅速地計算出这些不同頻率的数目，以及每一种振动型的多重性．这里不再作分析，因为对于很多的分子，这些数据已收集在象赫兹堡那样的著作[1]中．其次对于热力学計算而言，一般来說，对多原子分子的振动作一个更粗糙的近似就已足够．在第五章中对这点要进行解释，这一近似方法并不需要实际測定的准确的分子振动頻率．

1) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structures", Vol. II, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecures" (D. Van Norstane), 1945.

第三章　統計力学基础

統計力学是要从已知的物質微观原子結构和从物質的微观各組成部分的相互作用定律来求出宏观的物質性質．即便用最灵敏的仪器来測量，显示出来的宏观物質性質总还是原子的大集体的性質．在这里我們要了解的并不是一个单原子或分子的行为，而是大量原子或分子合在一起的行为的結果．确定个别原子的性質以及它們相互作用的定律并不是統計力学本身的任务，正如前一章所講到的，这是量子理論的任务．利用由量子力学或更一般地由物理实驗所决定的原子和分子性質，統計力学就給出計算物質热力学性質的方法．这一章和下一章的目的是說明統計力学的原理，为的是使我們以后能够应用这些原理来解决問題．另外，和前面几章一样，我們不企图用最严謹的、但非常繁瑣的方法来建立統計力学的基础，我們只是尽可能清楚地来叙述这些結果．关于統計力学的基础，請讀者参考专門书籍．

3.1. 体系的系集

物質的某一个均匀部分可以是气体、液体、固体或者是表面膜．在气体的情形下，我們必須处理或多或少是相互独立的原子或分子的集体，这些原子或分子只是偶而与其他原子或分子有显著的作用．在固体的情形下，原子或分子就不能說是近于相互独立的了，但是我們通常能够把原子运动分解成一个个簡正振动型的近独立振动．当然，在其他情形下，这样分解成一些近独立体系不是不精确就是在目前实际上是做不到的，于是这就对統計力学的应用的进展造成了很大的困难．事实上，一般可以根据把复杂物質的状态和运动分解成一些适当的、近独立体系的程度，来衡量这进展的大小．因为这种緣故就形成了一种习惯，就是把所考虑的物質作为一个体系的系集．这些体系可以是一些原子，也可以是一些由原子所組成的在簡正振动型下的运动体系，但是不管它們是什么，它們的性質是由量子理論所决定的，而且从統計力学的观点看来，这性質是完全已知的．这个系集包括很大数目的体系．統計力学的首要任务就是要在一些給定的宏观条件下計算出系集的所观察到的平衡性質．在某些应用上，区分系集和組成它的一些体系有时是不可能的或者是不方便的．那时候可以使系集只包括一个体系，但是在那种情形下，这体系本身是复杂的，而且具有很大数目的可能的态，每一个态和另一个态的能量差别很小，也就是在能量上分布很稠

密；分析証明，就在这种情况下，必要的处理是并不受影响的。尽管把物質描写为一个很大数目体系的系集是这样非本質的，但在很多情况下这样做是合适的，因此，我們在下面将仍旧要利用这种描写方法。

正如我們已經說过的，在一系集之中，一个个别体系的行为，例如在正常温度和压力下，在一公升氦气中的一个氦原子的行为，它并不是我們研究的对象。这是一个侥倖的事实，因为个别原子的行为由于和器壁以及其他气体原子的无数次的相互作用而变得无法想象地复杂了，而且不論我們企图从量子力学的規律，或者在較簡单的极限情形下，要从經典力学的規律去算出个别原子的行为，实質上是同样不可能的。个别原子的量子行径，确实和它的經典行径不一样，并不是一条确定的軌迹，但是这还不致达到几乎完全混乱的状态。使人初看起来有些惊奇的是：在系集的任意一个体系的个别行为远远不是我們的分析力所能确定的情况下，我們却能够成功地計算整个系集有关的总的性質，或克分子性質。然而，稍为回想一下，就可以发現人們的惊奇是不应当的，而且可以发现它和人們在日常生活中所熟悉的事情有着类似的情况：首先因为在决定系集有关的克分子性質时，我們用系集来描写，比起如果我們能詳細描述单个原子完全的軌迹来說就要簡单得多；而詳細的描述实际上是包括詳細指出所有原子的軌迹。其次，这样确定的克分子的性質实际上（正如我們不久将看到的）是很大数目的体系的平均的行为或最可几的行为的描述，而关于平均的这一意义，在日常生活中我們人人都是知道的；例如，我們完全不能說一个現在活着而且显然很健康的三十岁的男子是否将要在这一年内因为偶然的灾害而死去，但是，我們却完全能够精确地說出在目前某一国家人口中这样的人将要死去的平均数，或者換句話說，我們能够知道每一个人在他所生活着的社会中于这一年内死亡的几率。

3.2. 关于微观性質的准备知識

在第二章的討論中，我們已經假定分子和原子是由一些質点組成的，这些質点有原子核也有电子。如果 Z 是原子序数而 e 是电子电荷，那么原子核带有电荷 $+Z|e|$ 而电子具有电荷 $-|e|$。但是我們現在又知道原子核不是一个基本粒子而是具有結构的，它是由 Z 个質子和 $A-Z$ 个中子所組成的，A 是質量数。更进一步关于質子和中子是否是基本粒子，现在也是一个疑問；它們同样也可以有一个精細的結构。因此我們一开始所說的元素的原子核的概念确实是一个过分簡化的概念。除了原子和分子的电子能級，振动能級和轉动能級之外，我們至少必須認識到原子核能級的存在，或許还有中子、質子的核子能級的存在。从这观点看来，假如我們試图在最初的

簡单的原子和分子模型上建立我們的統計热力学計算，那么我們是站在一个不稳固的基础上．然而，經过更仔細的考虑我們可以看到，这种顾虑是完全不必要的．核能級之間的間隔即使比起电子能級来也还大得多，因为核力一般是原子力的 10^6 倍，对輕的原子来說，核能級的間隔是以兆电子伏計的；可能的中子、質子的核能級甚至必須具有更大的間隔．我們在下面的推算中即将会看到：占据一个能量为 ϵ 的能級的几率主要是和 $e^{-\epsilon/kT}$ 成正比的，其中 k 是波尔兹曼常数，等于$(8.6164\pm0.0004)\times10^{-5}$电子伏/°K；而 T 是这物質的絕对温度；因此对含輕原子的气体来說，只要温度不达到 10^{10} 度，占据原子核基态以上能級的几率是极端小的．換句話說，对于温度直到几十亿度，我們能够說只有原子核的基态能級是被占据的，而其他核能級的存在对我們說来是无关紧要的，这就是說，对含輕原子的气体来說，只要我們把温度限制在10^{10}度以下，即使我們知道原子和分子的模型并不完整，我們也能够信任我們的計算結果．对重原子来說，由于核能級比較密，上面所說的温度极限要降到几亿度．在天体物理的問題中，那里的温度可以达到 10^9 度以上，核能級也許就要考虑了．

然而有一样东西我們在簡单的原子和分子模型中必須加上的，这就是核自旋．由于核自旋，我們必須允許对各种不同的核有取各种不同的方向的可能性．很幸运的是我們除了計算关于核自旋的正常統計权重之外，就不要求作更深入的仔細討論；不然的話，由于缺乏核的更为詳細的結构的健全理論，統計力学甚至应用到較低温度的問題上去也将成为不可能了．

3.3. 一个系集状态的一般性質

电子和原子核的系集是整个物質中的一部分，所有在宇宙中的其他物質的影响很自然可以理想化为場和間壁，这些場或多或少地可以考虑为保守的力的場，在这些力場的影响下，这系集具有我們所要想确定的某些性質．在这样一些条件下，关于这系集的薛定謬方程就能够建立起来，而且在原則上是可解的．如果这系集包含在具有适当間壁的有限体积内，从第二章的有关討論中我們可以知道，薛定諤方程有一系列断續的能量本征值 E_0, E_1, E_2, $\cdots$，它們之中的每一个相应于波动方程的一个或多个不同的解，这些解被称为本征函数．这些本征函数本身在統計力学中通常不是最重要的；这里最重要的是这样一个事实：这些解存在并且代表了这个系集的可能的运动状态，这种最重要的运动态被称为定态或簡称为态．对于每一个在这种意义下的态而言，我們永远意味着一个运动态相应于这系集的薛定諤方程的某一个特殊解——每一个态相应于一个解，反过来也对．对于一个理想的几乎独立的体系的大系

集可以有很大数目的本征函数，所以也就有很大数目相应于这系集的任何一个可能的能量值的状态．对于其他一些大系集，在任何情形下，将有很大数目的态相应于能量在 E 与 $E+dE$ 之間能量的本征值．討論一小段能量間隔，无論如何比起一个精确能量来說都要更加自然，因为沒有一个眞实的系集，实际上是在眞正的保守力場作用下的，即使在平衡态时，也由于原子碰撞而不斷地把少量的能量散失到它的周围，或者不斷地从它的周围取得少量的能量．

因此，我們首先把我們的系集考虑为具有一給定的能量或一給定的能量間隔，相应于这些能量或能量間隔有一个很大数目的可能的态，其次我們要問，这样一个系集根据量子力学的規律將如何行动．

如果我們建立起用来描写整个系集的薛定諤方程是正确的，而且如果它确实包括了整个系集的体系間的相互作用、体系与間壁及外面物体的所有相互作用，那么，在原則上我們能够假設这方程可以正确地解出来，而且每一本征值和本征函数都屬于一个这系集（完全孤立的）能够无限地維持的眞实定态；于是这系集的性質就是这单个定态的性質．这样一种情况即使作为最粗略的近似也无論如何是永远不能眞正地实現的，理由是：首先，我們在写出薛定諤方程时已經忽略了輻射和輻射过程，而且已經假設系集和外界的所有相互作用能够用保守力来代表．在原則上，用任何与时間无关的保守力場来代表带有輻射的相互作用是不可能的；同时，眞正的間壁和一些外部体系的作用也不能够用在势能中一些与时間无关的項来代表．由于这种緣故，就使得建立一严格保守的薛定諤方程成为不可能；而准确的定态解在原則上好象是可能的，但在实际上却是非常荒謬的．最理想的情形，就算近似的薛定諤方程原則上可以解出来，但是由于方程在原則上必須考虑是受着与时間有关的扰动支配的，这种扰动在专門术語上称为微扰，在这种扰动的支配下，不可避免地要引起从一个所謂定态跃迁到另一个所謂定态．因此，在原則上和我們有关的永远不是单个（眞正的）定态的性質，而是对很多数目定态的某些性質的平均值，或者是从很多数目的定态中挑选出来的、具有代表性的定态性質．所有这些态或許是具有相同的能量，或許是分布在一个很小的能量間隔中．

因为我們現在已經被迫承认这个原則，即：我們討論到的任何一个系集不可能被考虑成为永远存在于一个眞正的定态中，不論我們怎样辛勤地建立及解薛定諤方程，我們可以坦率地承认，**在实际上**，薛定諤方程永远不可能建立及解到所要求的精确度．实际上我們决定建立并解关于一个系集的薛定諤方程，我們宁愿指望去建立一个足够精确的方程，它确实能充分而精确地解出来，但因为方程本身就不是絕对精确

的，它的本征值和定态必然只是近似的，而且由于略去了所有的相互作用，所以实际上两态之間的跃迁必然要出現。在这里，为方便起見，这些相互作用也包含了某些系集的体系之間的相互作用（或多或少是弱的或不經常的）。这样得到的近似态是近乎不变的、只有在跃迁的时候才变；从以正确的方式选出来的近似定态，也就是满足系集整体条件的近似定态，用正确的平均方法可以求出系集的性質。

現在我們面对的是下列情况：我們已經建立并解了关于这系集的近似薛定諤方程，在这方程中的誤差用微扰項来代表，它在近似薛定諤方程的一群定态之間不断地引起跃迁，这些定态是处在一个或多或少严格限定的能量間隔之中。我們可以認为这样一种表示方法在原則上是正确的，因为在原則上沒有任何东西去阻碍我們建立一个由微扰項組成的理想地正确的表示方式，在这里关于与时間有关的項是允許的，但它們在一个具有完全定态的本征值和本征函数的精确的方程中是不允許的。这样一个处在周围环境不变情况下的系集，可以从理論上預期提供某些对于我們感觉和仪器是不变的特性，这些特性我們可以称为系集的可观察的平衡性質。因为事实上，系集确实表現出这样一些不变的特性，在必要时我們将利用这个缺乏严格証明的事实，即：系集的这样一些性質必定存在，而且是可以算出来的。唯一剩下来的是：如何从我們假設的关于系集各个态的性質的知識，来决定系集的实际可以观察到的性質。

这里我們遇到的主要困难是如何选择正确的定态，这些定态的性質将要主宰着和决定着系集的可以观察到的性質。我們必須找出，当系集处在前面所說的情形下，它是否主要是傾向于处在某一小群占优势的定态中，它們的性質是系集的平衡性質或者主宰着系集的平衡性質；还是另一种情况，系集并不显示出这样一种占特殊地位的定态或定态群，而是明显无規則地徘徊在定态的全部范围内，而这范围是由問題的一般条件規定的。在后者的情形下，系集的平衡性質只能是极大多数定态的性質，而且我們只能希望如此計算平衡性質，即：采用了对所有定态求适当的平均，或者对被选择的最大多数或最大可能被占的定态求适当的平均，或者用某些其他的措施，这些措施我們将要加以論証。

3.4. 关于平均的規則

由上一节可以看到，我們必須要对态进行选择。态的选择直到現在还不能建立在完全严格的一种由因到果的論証基础上。态的选择法可以有很多种，很幸运的是：当它們用到大系集的情况下，所有这些方法都引导到同样的物理結果。这里我們将

不打算叙述这許多种选择法，也不打算叙述那些使得这些选择法似乎有道理的理論背景，而是立刻把必須的基本假說的說法用公式表示出来，这种說法是在我們其余部分的討論中將要采用的．关于基本假設的任何一种說法的最后驗証是在应用中不出毛病．因此，这里我們从若干可以互相代替的假說中采取下面的一种：

罗列出相应于一特定的能量，或一特定的能量間隔以及相应于任何其他給定的一般条件的系集的所有各种不同的态．我們可以算出系集的任一性质 Q 的平均值 $\bar{Q}$，这个平均值給出了遵守一些特定条件的系集的平衡态，在求对所有这些态的平均值时，其中每一态的权重都相等(等于1)．形式上可以写成

$$\bar{Q} = \sum_{\text{对所有态求和}} Q \Big/ \sum_{\text{对所有态求和}} 1. \tag{3.1}$$

这种說法仍然有些含糊，并且將进一步被改善．

为了平均过程的需要，我們已經选择了給定能量的态．这看起来是很自然的，甚至不須进一步分析，因为我們想象的系集是被認为具有一定的或近似一定的能量的，因此在这样一种情形下，其他不等于这能量的态的性质很难看出是有关的．但是人們可以这样地問：是否已經再也沒有同样重要系集的原子变数的其他函数？它的不变性可以組成上面平均規則的說明中已提到过的其他一般条件的一部分？关于这样的函数的研究，引导到我們对某些态能不能出現的問題，也就是态的**可及性**的問題．在能够給出平均規則的明确規定之前，必須把这个概念明确起来，这是下面几节的任务．

3.5. 一个經典系集的描写

直到現在我們已經取消了对經典力学以及与它有关的一切的信賴，因为我們知道，經典力学在原則上是不能应用到原子系集上去的，而且只有在适当的极限情形下才給出正确的結果．但在这里来描述一个遵守經典力学的系集，并且研究在經典力学中可及性的条件是很合适的，因为这些描述和研究很自然地引导到在量子理論中所設置的可及性的某些更加微妙的条件．

一个遵从經典力学定律的系集，当它的能量作为 N' 个广义坐标以及与它們相适应的 N' 个广义动量的函数是已給定的时候，它就被完全描述出来．如果支配系集的外力場是保守的，那么系集的能量可以用哈密尔頓的形式 $H(x, p_x)$ 写出，这里 x 是 N' 个坐标 $x_1, x_2, \cdots, x_{N'}$ 的簡写，而 p_x 是其相应的动量 $p_{x_1}, p_{x_2}, \cdots, p_{x_{N'}}$ 的簡写．在这种情形下，H 中再也沒有其他变数．如果系集不是处在保守力場中，例如，假如

間壁和在系集外的其他物体是用一些和在 H 中出現的 x 不同的坐标来描述的，这些坐标本身是时間的函数，那么这个与时間有关的部分可以从 H 中取出而在以后作为微扰引进来．我們暫时忽略这些与时間有关的力，然而应該想到，在原則上它們永远不能从任何一个眞实的系集中省去．对于在一保守力場中的理想的系集的經典哈密尔頓运动方程是

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \quad \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \tag{3.2}$$

总共有 $2N'$ 个方程．坐标 x 可以是任何一組能够充分描述在任何时刻系集的几何位形的量．例如，对于一組 N 个每一質量为 m 的无結构的粒子，一組天然的坐标将是 N 个粒子的 $3N$ 个笛卡尔坐标：

$$x_\alpha,\ y_\alpha,\ z_\alpha \qquad (\alpha = 1, 2, \cdots, N),$$

因此相应的动量（术語上称为共軛动量）是下列 $3N$ 个变数：

$$m\dot{x}_\alpha,\ m\dot{y}_\alpha,\ m\dot{z}_\alpha \qquad (\alpha = 1, 2, \cdots, N).$$

由方程(3.2)，我們可以导出

$$\frac{dH}{dt} = 0. \tag{3.3}$$

它告訴我們能量不随时間变化，我們能把方程(3.3)写成积分形式

$$H(x, p_x) = E, \tag{3.4}$$

这里 E 是一个常数．一般說来，一个由所有 $2N'$ 个变数 x, p_x 或其中一些变数确定的单値函数，在系集的全部运动中为常数，那么，这样的关系被称为运动方程的**不变积分**．所以方程(3.3)告訴我們，能量是运动方程的一个不变积分．

当所有的坐标 x 和动量 p_x 作为时間的函数是已知时，經典系集的全部行为就知道了，这就提出了系集的經典情形的几何表象，它們将有助于任何一般性的討論．当所有的 x 和 p_x 都已知时，在任一时刻系集的态就完全已知了，我們用 $2N'$ $(=6N)$ 維空間的一点来代表系集的态，而用 x 和 p_x 作为这点的笛卡尔坐标，这个空間被了解为**系集的相空間**，而相空間中的点所划出的路徑了解为它的**軌迹**．这軌迹遵守系集的运动方程(3.2)，而且对于保守系集，此軌迹可以由这些方程和它的起始点所完全决定的．一个确定的保守系集的两条軌迹是永远不能相交的，因为否則如果取这样一个假設的相交点作为起始点，那么，在此点出发的解将不是唯一的，这就引到矛盾的結果．另外任何一条軌迹都被限制在相空間中由方程(3.4)所决定的超曲面上运动．当非保守的微扰作用时，相当的附加項必須包括在这些方程中，因而受扰动的軌

迹自然地要复杂得多. 可以認为,过了或長或短的时間以后,軌迹可以接近一族或另一族未受扰动的軌迹,我們可以这样来看:包围在两个邻近的、能量間隔 dE 不太寬的能量曲面之間的相空間是微扰运动的相空間,在微扰作用下,系集将走遍这微扰相空間中所有的点,并且不时地慢慢地由这一族中的一軌迹过渡到其他的軌迹上去. 这族軌迹可以这样来决定,即:它們是一些保守的适当系集的准确軌迹,而这个系集接近于眞正受扰动的系集.

对我們而言,經典系集的討論其价值在于极限原理上,即:經典系集永远可以当作相应的量子系集的极限形式. 为了能够用經典定理来說明相应的眞实的量子情形,就必須了解如何把量子理論的間断的本征态和在經典相空間中相应的点的連續变化的态在分布上进行比較. 很幸运的是这个問題人們早已給出了完全答复,那就是对于一个 N' 自由度的系集,每一个满足特定的边界条件和系集的薛定諤方程的不同的本征函数,它所代表的态占据經典相空間的一个等于 $h^{N'}$ 的区域. 这种对应关系一开始就使人連想到它作为波尔对应原理的一部分,是一条对于大的量子数正确成立的普遍定理. 但我們将在下面一章从几个簡单的事实中作一些直接估計的驗証. 在这之前,我們将把每一量子态和相空間一个等于 $h^{N'}$ 的区域相对应的关系,作为一个事实采納下来.

3.6. 可及性(主要是經典部分)

在我們剛才描述过的这类經典系集中,除了能量之外,在某些情形下可以有其他的不变积分存在. 系集的綫动量和角动量的分量是不受体系之間相互作用影响的,并且在不受外界影响的时候是守恆的. 因此它們也是这种不变积分. 可以想象,也許还有其他这类的不变积分. 任何一个这样的不变积分对于相空間中代表点的軌迹有着深远的影响. 正象我們以前所表明的,每一个不变积分都是用下列关系表示:

$$F(x, p_x) = 常数. \tag{3.5}$$

例如,在一个由質量 m 的簡单粒子群組成的系集之中,綫动量的 x 分量为常数的表示式是

$$\sum_r p_{x_r} = 常数, \tag{3.6}$$

而角动量的 x 分量是常数,由方程

$$\sum_r (y_r p_{x_r} - x_r p_{y_r}) = 常数 \tag{3.7}$$

表示. 問題中的函数 F 是相空間中位置的一个单值(不变)函数. 这不变函数的存在

把軌迹限制在相空間中一特定的曲面上，或者，如果在問題中允許这常数在一小范圍內变动，这个范围是包在两个这样的邻近曲面之間；这种情况正象由于能量积分限制軌迹在一单个能量曲面上或在一个这样一些曲面所包的范围内.

除了能量积分以外，从这样一些外加的不变积分存在的可能性看出：当我們对于在§3.4中已講过的关于平均的范围作选择时必須慎重. 如果这样一些不变积分存在时，它們必須明确地规定为以上所提到的一般条件的一部分. 当其他不变积分存在时，为了遵守它們所給出的附加要求，我們必須只对相空間的符合附加要求的一些区域或态求平均. 这样一些区域或态我們称之为可及相空間或可及态(或配容).

但我們必須特別注意，所有关于可及性的要求是完全看实际情形而定的. 例如，对于綫动量和角动量的各分量的不变积分存在的可能性通常不加过問的，虽然我們不一定能够立刻看出其中正确的理由. 現在我們来解释这一点：任何一个現实的系集通常是被認为包围在一封皮之內，这是具有或多或少理想性的想法，封皮本身不是系集的一部分. 封皮通常理想化到用完全反射壁来代表. 系集的体系与这个反射壁之間沒有一点能量交换. 更进一步的簡化是假定反射是鏡面反射，也就是犹如光綫从鏡子上反射一样. 綫动量的分量由于此系集而不保持不变了，因为任何一个垂直于壁的体系的綫动量分量当这体系从壁上弹回来时就反向了，从而系集的运动方程就不允許綫动量的任一分量为不变积分. 如果这理想的封皮是球形的，对于球心的角动量的各分量将不受与封皮碰撞的影响而变化，因此对于整个系集来說，这些分量也是保持不变的. 当然真实的封皮是沒有这些理想性质的，因为封皮的表面在原子的大小上看来必然是粗糙的，所以体系与封皮有着能量的交换，也有綫动量和角动量的交换. 当我們把封皮包括在系集之內时，那么，能量和动量的不变积分对全部系集是存在的，我們将发現在封皮和系集的其他部分能量交换的平衡条件是温度相等，由此就产生了全部热力学. 然而有关动量交换的平衡所得出的却是一个无足輕重的条件，即要求系集的不同的部分必須組成一个象刚体一样运动着的单位. 这些条件实質上沒有引进任何本質上新的东西，因为我們永远可以不管一个系集的任何一部分的集团运动，而只考虑它的相对于它的質心运动的內部性質，这些性質是不受集团运动影响的. 因此在任何一个热力学討論中，綫动量的不变积分和角动量的不变积分存在与不存在，对我們的研究是沒有一点差别的. 如果我們認为它們是不存在的，我們可以考虑这系集是包含在一个固定的粗糙的封皮內，因而系集的所有部分必須处在和封皮相对靜止的情况下. 如果我們認为这些不变积分是存在的，我們就把封皮包括在系集內；这整个系集于是必須象一个刚体一样运动. 如果它在轉动，它的各部

分甚至也可以与其他部分和封皮有相对运动，但是对它們进行的热力学上的研究是不受影响的．如果这些体系形成一种气体而封皮在轉动，那么，离心力将影响在气体中各处的密度分布，但是这种力的影响和通常外力的影响并无区别．因此，我們以后就不再提及綫动量和角动量的不变积分．

这里我們再順便提到一个有趣的例子，那就是在高能核碰撞中 π 介子的多級生成的費米热力学理論[1]，其中系集的綫动量和角动量問題不能同上面一样处理．这是由于容器不存在，上面那些論据就不成立，因而我們在这个理論中就必須注意綫动量和角动量的守恆．

人們也許可以預期其他的不变积分对于經典系集是可能的，但是直到現在我們还沒有找到一个其他的不变积分．所以人們也只能作这样一个結論：对于經典系集而言，受能量条件支配的全部相空間一般說来是可及的，因而在平均的过程中必須注意到这部分相空間的每一点．

然而在作出这样的結論时，我們多少是有些草率，例如我們就沒有考虑暫时平衡和亚稳平衡存在的可能性，而这些暫时平衡和亚稳平衡都是具有很大实际意义的，因此，作为关于可及性的更細致的分析就要把它們包括在內．我們已經在事实上假定了在可及相空間，当时間是处在一次观察或进行一次实驗的时間数量級大小情况下，所有各部分之間具有有效的自由往来．这"有效的"限制在这里具有实質上的重要性．很容易想象，有这样一种情况，即在一次观察的时間內，代表点将不会蓋住全部的可及相空間，而代表点在来回运动中它只蓋住了可及相空間中某些选定区域；尽管当給定一足够长时間代表点实际上可以遮蓋住所有可及相空間．这就是說，当时間的数量級是一次实驗的大小时，代表点实际上是被限制在相空間的特殊区域．仅仅这一部分相空間才应当被認为是可及的，代表点只是完全蓋住这些限定的領域．我們可以举一个簡单的例子：在室温下的氧和氫的气状混合物是一种亚稳平衡，真正的平衡态相应于混合气体几乎全部轉换为水蒸汽或水．然而在室温下引导氫分子和氧分子轉换为水分子的过程是极端稀有的，而氫和氧分子的初始数目在普通的实驗时間內并不改变．事实上，这些初始数目就是这系集的全部运动方程的有效不变积分，而可及相空間实际上是限于这样一些区域，在这些区域內这些数目实际上是維持初值的．虽然这亚稳平衡是涉及到包含水的形成的变化，但在其他方面它却是很正常的，所有热力学和統計力学的計算方法都可以用来計算它的性質．

---

1) 参看 E. Fermi, *Prog. Theo. Physics*, **5** (1950), 570; *Phys. Rev.*, **81** (1951), 683.

这几点都是大家所熟知的，以至我們常常忽視了它們的重要性而強调得不够．重要的是了解到即使对于經典系集来說，每一級亚稳度都可能出現．在上面所引用的例子中，对可及相空間的限制，实际上在較长时間的間隔内是完全适用的．而在另外一些例子中，限制实际上仅仅在有限的时間内可以保持，因而只是一些不完全的限制．在这种情形下，热力学和統計力学只能近似地应用．要严格地应用它們，人們永远必須能建立可及性的正确規則．相空間的某些区域是完全可及的，而另外某些区域是完全不可及的．在事实上，这就意味着我們必須能够說：关于可及性的說法是随問題的具体条件而变的．用微观过程的观点，这就意味着我們必須把所有变化速率置放于两类的这一类或另一类之中，即：有一些是这样的慢，以致它們的效应在一次实验时間能够忽略，而另外一些是这样的快，以致它們能够使得系集的代表点实际上有效地盖住了表現出可及性的全部相空間．当中間速率出現时，热力学和統計力学就不能应用了．这些結論从經典相空間的語言譯成量子态的語言是簡单的，而且我們可以不在这一点上花时間．

我們強調这几点的原因是，因为对它們真正的了解使得由量子論引进的可及性的新的条件出現得更加自然些．量子力学的更加細致的討論已經指出一个由相似体系組成的系集并不是所有的态从一个态到另一个态都是可及的．利用这些态的对称性可以把它們分为若干罕无联系的态．任一适当指定的态的对称类型是一个絕对运动常数，等价于經典名詞中一个真正的不变积分．符合在 § 3.4 中所指出的，关于求平均所要求的这組可及态，是一組在特定的能量范围内，具有正确对称性质的态．

3.7. 关于相似体系的系集的可及态．对称羣和反对称羣

在下一章，我們將仔細討論关于一个包含很多个数目的相似体系的系集的所有可能的态和可及态，并且將要推导出平衡态的标准公式．这里我們只限于討論一般原理并且仅仅討論对称性的要求将如何限制可及性的問題．

我們从包含一組相似体系（那就是电子、氫分子、氦原子……）的系集出发．让我們首先考虑包含一个这样的体系的系集．在哈密尔頓的形式下，体系的能量是 $H(x, p_x)$．对于这样的一个体系的薛定諤方程是

$$\left[H\left(x, -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}\right) - \epsilon\right]\psi = 0. \tag{3.8}$$

我們用 ϵ 来代表一个体系的能量以区别于系集的能量 E．体系可能的态相应于这方程可能的解，而 ψ 是滿足正确的边界条件并且在此体系的 x 空間（位形空間）是有界

和单値的．对于一个被包围的体系，ϵ 的允許值可以看出是間斷的，然而如果包壳很大时，我們常常可以用一极限过程而把它作为一个經典的連續分布来处理．这些允許值（此方程的本征値）将用下标 0, 1, 2, …表示出来，因此沒有两个具有不同的下标的 ϵ 値是相等的．相应于 ϵ 的任何一个本征値 ϵ_σ 存在着一个或多个方程（3.8）的本征函数 ψ_σ．这样一些本征函数的数目用 ϖ_σ 表示并称为这种态的权重．有时为了討論方便起見，如果体系是退化的（$\varpi_\sigma \neq 1$），我們可以設想它由于引入适当的保守微扰場而变成非退化的（$\varpi_\sigma = 1$）．

其次，讓我們設想我們的系集是由具有十分弱的相互作用的两个这样的相似体系 1 和 2 所建立起来的，因此，作为第一級近似这一对体系的哈密尔頓可以看作是这两个个别的哈密尔頓之和．于是关于此系集的完全的薛定諤方程是

$$\left[H\left(x_1, -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_1}\right) + H\left(x_2, -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_2}\right) - E\right]\psi = 0. \tag{3.9}$$

由此看出，方程可以分成两部分而且 E 的允許値是 $\epsilon_\sigma + \epsilon_\tau$，相应的解是

$$\Psi_{\sigma\tau} = \psi_\sigma(x_1)\psi_\tau(x_2), \tag{3.10}$$

这里 ϵ_σ 与 ϵ_τ 是在方程（3.8）中 ϵ 的本征値，而 ψ_σ，ψ_τ 是相应的本征函数．最重要的是看到在无相互作用的极限情形下，即使单个体系不是退化的，除了当 $\sigma = \tau$ 之外，这一对体系本質上是退化的．因为，如果 $\sigma \neq \tau$，至少有两个本征函数 $\Psi_{\sigma\tau} = \psi_\sigma(x_1)\psi_\tau(x_2)$，$\Psi_{\tau\sigma} = \psi_\tau(x_1)\psi_\sigma(x_2)$ 可由个别体系的排列得到，它們都相对于同样的本征値 $E = \epsilon_\sigma + \epsilon_\tau$．体系的这样的排列是必需的，因为体系只是通过本征函数 ψ 表示出来的．但是 ψ 不是固定在一处而是布滿于 x 全部范围内．因此，在任何特別的 x，体系可以是 1 或 2．我們无法在它們之間加以区別．如果单个体系是退化的（ϖ_σ，$\varpi_\tau \neq 1$），那么，相应于 $E = \epsilon_\sigma + \epsilon_\tau$ 的不同的本征函数的总数是

$$2\varpi_\sigma\varpi_\tau \quad (\sigma \neq \tau) \quad 或 \quad \varpi_\sigma^2 \quad (\sigma = \tau).$$

这論証是十分一般的．如果系集包括 N 个相互作用很弱的体系，对于系集的完全的薛定諤方程是

$$\left[H\left(x_1, -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_1}\right) + H\left(x_2, -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_2}\right) + \cdots + H\left(x_N, -i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_N}\right) - E\right]\psi = 0. \tag{3.11}$$

它的本征値是

$$E = \epsilon_\sigma + \epsilon_\tau + \cdots + \epsilon_\omega, \tag{3.12}$$

这里沒有一对下标 $\sigma, \tau, \cdots, \omega$ 是相等的，和这个本征値相应的是一組 $N!$ 个本征函数．这些本征函数可以由对体系 1, 2, … 在本征値 $\sigma, \tau, \cdots, \omega$ 的下标之間进行

排列得到. 一个簡单的本征函数是

$$\Psi_1 = \psi_\sigma(x_1)\psi_\tau(x_2)\cdots\psi_\omega(x_N). \tag{3.13}$$

对于退化体系相应于方程(3.12)的本征值的本征函数总数是

$$N!\,\varpi_\sigma\varpi_\tau\cdots\varpi_\omega. \tag{3.14}$$

最后,如果我們考虑最一般的本征值

$$E = n_\sigma\epsilon_\sigma + n_\tau\epsilon_\tau + \cdots + n_\omega\epsilon_\omega, \tag{3.15}$$

这里有 $n_\sigma, n_\tau, \cdots, n_\omega$ 个本征态分别集成羣,每羣中各态的本征值是相等的. 因此,

$$n_\sigma + n_\tau + \cdots + n_\omega = N, \tag{3.16}$$

于是有

$$\frac{N!}{n_\sigma!\,n_\tau!\cdots n_\omega!}. \tag{3.17}$$

不同的本征函数組可以由排列求得,举出其中之一如下:

$$\Psi_1 = \psi_\sigma(x_1)\cdots\psi_\sigma(x_{n_\sigma})\psi_\tau(x_{n_\sigma+1})\cdots\psi_\tau(x_{n_\sigma+n_\tau})\cdots\psi_\omega(x_N). \tag{3.18}$$

在这退化的情形下,不同本征函数的总数是

$$\frac{N!\,\varpi_\sigma^{n_\sigma}\varpi_\tau^{n_\tau}\cdots\varpi_\omega^{n_\omega}}{n_\sigma!\,n_\tau!\cdots n_\omega!}, \tag{3.19}$$

这些計算得更加仔細的說明在下一章中可以找到.

这些本征函数的任何一个綫性組合同样是相应于同一能量 E 的本征函数, 而同样数目的任何一种这样的独立的綫性組合可以用来代替原有的一組本征函数.

如果在原有的体系以外, 我們另外加上和原有体系不同的一組相似体系来組成系集. 对于新加的体系,我們就得到一組类似(3.18)的本征函数, 其中的每一个乘上方程(3.18)中的每一个都能給出此全部系集的一个独立的本征函数. 我們当然不可以把一对可区分体系进行交换, 因为如此得到的并不是系集的薛定諤方程的解. 因此,对两組可以区分的相似体系 A 和 B, 相应于本征值

$$E = n_\sigma\epsilon_\sigma + n_\tau\epsilon_\tau + \cdots + n'_{\sigma'}\epsilon'_{\sigma'} + \cdots + n'_{\omega'}\epsilon'_{\omega'}, \tag{3.20}$$

这里有上标撇的符号是指 B 体系,配容数是

$$\frac{N_A!\,\varpi_\sigma^{n_\sigma}\cdots\varpi_\omega^{n_\omega}}{n_\sigma!\cdots n_\omega!}\,\frac{N_B!\,\varpi_{\sigma'}^{n'_{\sigma'}}\cdots\varpi_{\omega'}^{n'_{\omega'}}}{n'_{\sigma'}!\cdots n'_{\omega'}!}. \tag{3.21}$$

倘若在系集的体系之間或系集与外界之間引入弱的相互作用, 允許系集从这些本征函数之一所描写的态过渡到任何其他一个的話,方程(3.19),(3.21)的公式以及类似的推广, 可以用来計算我們必須对它进行求平均的可及态, 但是也可以并不如

此，已經指出一組相似体系的方程(3.18)的本征函数，在經过适当的綫性組合后必然可以根据它們的对称性質分成一些羣 $A, B, \cdots, S$. 这些羣包括那些属于全部的本征值的所有本征函数，而且它們具有极端重要的性質，即：在相互作用对相似体系的各个坐标是对称的条件下，在体系之間或在体系与外界之間，无論哪一种类型怎样强的相互作用，都不能使系集从羣 A 的本征函数变到任何另外的一个羣 B 的本征函数. 因此，如果系集原来是由一个 A 羣的本征函数所代表，那么，它将永远限制于羣 A 的本征函数. 只有这些属于 A 羣的本征函数所代表的态才是可及的.

在各种无联系的羣中，有两个在它們的性質和数学形式的簡单上最突出的两个羣：一个是对所有体系是对称的本征函数羣，这种羣我們称为对称羣或簡称为 S 羣. 任何一个 S 羣的本征函数当我們交换任意两个組成系集的体系的坐标时保持不变. 另外的一个羣包括对所有体系的本征函数都是反对称的. 这种羣我們将称为反对称羣或簡称为 A 羣. 当我們交换任意两个体系的坐标时，任何一个 A 羣的本征函数就要变符号. 对于非退化体系，如果相应于任何一个給定的本征值 $E=\sum_\sigma \epsilon_\sigma$，最多只有一个本征函数，那么，这两个羣是唯一的. 对于 S 羣的本征函数来説，总是刚好只有一个. 但是对于 A 羣来説，如果所有 σ 都是不同的，也就是說，如果所有的 n 是 0 或 1，就有一个本征函数；如果不是这样，σ 是相同的，那就一个也没有. 如果我們看到反对称本征函数，必須取下面的 N 列的行列式：

$$\begin{vmatrix} \psi_\sigma(x_1) & \psi_\sigma(x_2)\cdots\psi_\sigma(x_N) \\ \psi_\tau(x_1) & \psi_\tau(x_2)\cdots\psi_\tau(x_N) \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \psi_\omega(x_1) & \psi_\omega(x_2)\cdots\psi_\omega(x_N) \end{vmatrix} \tag{3.22}$$

这一点很容易驗算，而对称的本征函数是同样的表示式，不过展开式的所有符号却是正号罢了. 从(3.22)式我們知道，如果函数 ψ 下标中有两个是相同的，那么，行列中的两行就完全相同，因而行列式就恒等于零，也就是本征函数不存在.

这些对于非退化体系的系集的計算能够直接推广到退化的情形. 例如，如果 $\varpi_\sigma > 1$；其他的 ϖ 和前面一样是等于 1，則有 ϖ_σ 个不同的 ψ_σ 可以用来构成 Ψ. 因此可以看出，只要 $n_\sigma \leqslant \varpi_\sigma$，就有

$$\frac{\varpi_\sigma!}{n_\sigma!\,(\varpi_\sigma - n_\sigma)!} \tag{3.23}$$

个 A 羣的本征函数，否則就为零. 在 S 羣中，我們可以看到对所有的 n_σ 有

$$\frac{(\varpi_s + n_s - 1)!}{n_s!(\varpi_s - 1)!} \tag{3.24}$$

个本征函数．但是并不必須要建立或利用这些一般公式，因为在后面可以看出，很容易就从非退化体系过渡到退化体系去；因此，我們首先将注意力集中于非退化体系上．

3.8. 关于眞实系集本征函数的对称类型

我們知道，直到現在为止还沒有一个完整的理由来解释为什么在自然界中对于某一种特定体系的系集，只发現一羣本征函数，或者是这一羣本征函数而不是另外一羣本征函数．要决定专有的羣，我們还必須求助于观察和实驗，而专有的羣是随体系而不同的．我們相信，所有物質的系集可以正确地分析成由电子、質子、中子組成的系集，这至少对于热力学的通常要求是合适的．对于这些体系，在每一种情形下，专有羣确实都是反对称的．关于电子，这可以从电子相互作用定律必須体現泡利不相容原理这个事实得出．根据这个原理，在任何一个原子中的两个电子永远不可以占有相同的四个量子数，或者正如我們現在所說的永远不可以有相同的、包括自旋的本征函数．对A羣系集的本征函数来說，在这个羣中沒有一个本征态有两个体系具有相同的体系本征函数，实际上，A羣是唯一具有这样性質的羣．因为对于任何一个原子中的电子集团的本征函数是属于A羣的，人們必須設想，这是因为电子的性質所致，而且可以設想，每个系集中电子的本征函数是属于A羣的．对于質子的証据要少些，但依据氫带光譜的解释和在低溫下氫的轉动比热理論可以作出同样清楚的結論．对于中子的証据是間接一些，但是仍然是正确的，主要是从研究氘核的性質和氘的轉动比热得出．在整个下面的討論中，我們将假設这些对称性的要求．支持它們的統計論据可以在以后所講到的应用部分中找到．

正象我們以前所說的，因为所有的系集都能够分析成一些电子、質子和中子，因此，我們能够正确地算出共有多少个不同的态(这些态的本征函数对电子、質子和中子分别是反对称的)．每一个这样的态称为一个配容．对可及性而言，我們不知道还有什么更加絕对的限制，而从統計力学由于有了这个限制所得到的成功看来，也不需要再加什么其他的限制．然而我們在任何时刻，在特殊的問題上可以碰到部分的限制，这些限制对于适当的时間范围内和絕对的限制起同样的作用．氫和氧的气体混合物的亚稳平衡就是一个这样的例子，这个例子我們在前面已經講过．其他的例子我們还可以在研究普通气体（象氧和氮）的比热中遇到，当振动态和平移及轉动之間

能量交换很慢，以至于在声波中的迅速絕热压縮中，每一振动态表現得好象它的振动能是一个运动常数，因此这些給定振动量子数的分子在一气体混合物中仿佛是不同的气体成份．我們还会碰到其他的例子，而最令人注目的例子之一是在低温时研究物質性質中碰到的．在那里，由于可以促成交换的力十分小，总核自旋等于零的分子与总核自旋等于单位核自旋的分子只是慢慢地相互轉换，因而，对于通常的实验气体表現的行为，好象是具有不同的轉动比热的两种不同的气体的混合物，除非这种轉动被适当地催化以后才会改变这种状况．

我們現在已經彻底描繪了一般情况下的条件：这些条件可以限制到或沒有限制到一个量子态（或相空間域）是不是可及的．通过以上关于可及性的分析，现在我們可以把在 § 3.4 中叙述过的求平均的规則用更好的、最精确合用的形式重新表示出来．

如果考虑了建立起平衡所必需的时間長短，那么，就可以算出一个系集的所有不同的可及态或配容．其中每一个用一个符合于指定能量或能量間隔的綫性独立的本征函数来表征．系集的任一性質 Q 的平均值 $\bar{Q}$ 可以用来表征遵守特定条件的系集的平衡态，而且它可以由对所有这些可及态以相等的权重（都是 1）求平均来得到，形式上即

$$\bar{Q} = \sum_{\substack{\text{对所有可及态}\\\text{求和}}} Q \bigg/ \sum_{\substack{\text{对所有可及态}\\\text{求和}}} 1. \qquad (3.25)$$

3.9. 計算普通系集可及态的捷径

我們已經建立的对称性要求使我們可以在理論上正确計算关于任何一个系集的可及态．但实际上，当系集所包含的体系本身几乎是完全不变的时候（譬如說对于氦原子或氢分子的系集），把系集当作很多的电子、质子和中子的集体，这样做法是不方便的，而且对于系集的性质也不会給出切乎实际的見解．看来更好的办法是把这些单元本身（如氦原子或氢分子）作为具有第二次导出的对称規則的准基本体系．

設想这样的复体系包括 l 个电子，p 个质子和 n 个中子．那么，因为一对复体系的交换意味着 $l+p+n$ 对电子，质子和中子的交换，对其中每一对而言，系集的本征函数是反对称的，因而在复体系中，如果 $l+p+n$ 是偶的，则系集的本征函数是对称的；如果 $l+p+n$ 是奇的，就是反对称的．这个必然被导出的对称規則也已經被严格地証明为充分的規則．

因此，我們就能避免上面所提过的困难和坏处．从我們有关第二級的一些体系

(原子核、原子、分子、晶体)的性質出发，我們要能够預先确定什么样的一些体系能够在任一特殊問題中被适当地認为是系集的恆定成員，那么，我們就将求助于下列定理：

在清数配容(可及态)，或者更确切地說代表这些配容的系集的本征函数的时候，我們只要在形式上构成并清数所有那些綫性独立的本征函数，它們在这些組成系集的"恆定"体系(当作一整体)上具有正确的对称性質．任何一个"恆定"体系的本征函数在組成这个体系的电子、質子和中子上必須有正确的对称性質，然而不必把全部系集直接分析成电子、質子和中子，因为配容的数目并不会因不詳加分析而受到影响．

按照这个原理，在大多数統計物理問題中，可以把原子核作为一个恆定复合体来处理．对于原子核这对称規律普遍地成立，就目前所知而論，当这些原子核具有一奇質量数时，在所有相类的核中，本征函数必須是反对称的；而当質量数是偶的，則是对称的．这質量数是等于在一个原子核中質子和中子的数目．到現在，我們已經建立了关于把"恆定"复合体系分析成电子、質子和中子的定理．但并不需要把定理限于此．它同样可以应用到把"恆定"复合体系分析成任何一种"恆定"次級体系．例如在一个氯原子 ^{35}Cl 的系集中，系集的本征函数在 ^{35}Cl 核上必須是反对称的．然而这系集通常完全由"恆定"分子 $^{35}Cl_2$ 組成．因此，如果我們使得每一分子的本征函数在核上是反对称的，而因此造成系集的本征函数在分子上是对称的，应用了这一原理之后，我們可以看到系集的对称性要求是可以滿足的，而且可以看到本征函数的清数是正确的．

这同一原理可以推广到一个由晶体和与它平衡的蒸汽組成的系集．晶体仅仅是一个特别的分子，把它当作一个体系．为了滿足整个系集的对称性条件，我們可以忽略晶体的对称性，而只把在汽相中自由分子的对称性定好；自然在这样作的过程中，我們把晶体本身当作一个由具体实例中那样多数目的分子所組成"恆定"体系，正确清数晶体的态．

3.10. 关于定域系配容的計算

前节的实际考虑主要适用于气体系集或者适用于具有下列性質的一些系集或系集的某些部分，在这些系集或系集的某些部份中，相似体系必須給予相等的地位而一律对待，也就是說，它們的状态要用来自一个公共来源的本征函数表示．在同一包壳中的气体原子或分子，在一单个原子中或在一小块金属中的电子就是这种例子．关于电子、質子或中子的个体規則自然毫无例外地可以应用到所有的物質上和所有的系集上，并且在以上节所述的情况导出实用的第二級規則．当然，这种第二級規則的

应用必须限制在上面几节决定的范围内，如果我們不需要把所用的本征函数都認为是出于一共同的来源，而認为可以辨認它們的，这时候，第二級規則还能进一步簡化.

这些更进一步的限定或許可以从下面的例子来了解. 試我們考虑一个包含两个不同包壳的系集，其中每一个包壳都包括着很多电子. 我們可以設想，电子能够从一个包壳到另一个包壳中去，但不那么容易. 平衡时电子将在两个包壳中用一定比例分布着，确定这个比例就是我們任务的一部分. 但是当我們可以近似地認为电子态是属于这一包壳或另一包壳的描写的时候，这两个包壳可以設想对于电子态的描写說来是有足够区别的. 試属于其中第一个包壳的电子态具有本征函数 ψ_r 而相应的能量为 ϵ_r，属于另一包壳的电子态为 ψ'_r 而能量为 ϵ'_r. 試我們設想系集包括五个电子. 而考虑到它們的分布是有三个电子在第一包壳中，所占据的态分别用 ψ_1、ψ_2、ψ_3 来代表；而在第二个包壳中的两个电子所占据的态分别用 ψ'_1、ψ'_2 来代表. 当然，只存在着系集的一个可及态，它滿足对所有的电子本征函数是反对称的要求. 这个态就是由下面行列式所給出的本征函数所表示的：

$$\begin{vmatrix} \psi_1(x_a) & \psi_1(x_b) & \psi_1(x_c) & \psi_1(x_d) & \psi_1(x_e) \\ \psi_2(x_a) & \psi_2(x_b) & \psi_2(x_c) & \psi_2(x_d) & \psi_2(x_e) \\ \psi_3(x_a) & \psi_3(x_b) & \psi_3(x_c) & \psi_3(x_d) & \psi_3(x_e) \\ \psi_4(x_a) & \psi_4(x_b) & \psi_4(x_c) & \psi_4(x_d) & \psi_4(x_e) \\ \psi_5(x_a) & \psi_5(x_b) & \psi_5(x_c) & \psi_5(x_d) & \psi_5(x_e) \end{vmatrix}, \tag{3.26}$$

其中坐标 x 的下标 a, b, c, d, e 是指的电子. 然而設想代替引进这种完全反对称性，我們考虑电子 a, b, c 确实属于第一个包壳而电子 d、e 属于另一个包壳. 因此，如果我們构成一个关于系集的本征函数，它滿足于：有关每一包壳中的电子的因子，对于那个包壳的电子說来，分别是反对称的要求，则我們又恰好只得到一个本征函数，即

$$\begin{vmatrix} \psi_1(x_a) & \psi_1(x_b) & \psi_1(x_c) \\ \psi_2(x_a) & \psi_2(x_b) & \psi_2(x_c) \\ \psi_3(x_a) & \psi_3(x_b) & \psi_3(x_c) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \psi'_1(x_d) & \psi'_1(x_e) \\ \psi'_2(x_d) & \psi'_2(x_e) \end{vmatrix}. \tag{3.27}$$

而正如我們已經看到的，只存在一个可及态. 能够証明（而实际上这几乎是很明显的），这种等价是十分一般的. 如果系集有几个可以認为是不同的部分，其中每一个部分都包含着一定数目的相似体系，那么在清数系集的可及态的时候，只要使系集的本征函数对于在系集的每一不同部分之中的相似体系，在交换时滿足对称性要求，这就能保証系集可及态的清数是正确的. 在这种清数中，对于在不同的部分或包壳之間体系的任何交换是不必考虑的.

我們可以把对称性的要求更进一步簡化．在某些系集中，不同的部分和包壳的数目可以合法地增加到这样多，以至于我們到达了这样一种限度，其中每一个体系属于它自己的不同包壳或位置．在晶体格子中的原子就是一个例子，因为晶体中的原子在一次观察或实驗的时間内是不会互换位置的．系集的每一不同部分現在有它自己所有的一个体系，而如果我們应用前述的規則，只要我們保持每一体系固定在它自己的位置上，但不使它担負其他的对称性要求，我們看到我們将可以正确地清数系集的可及态．如果态是这样計算而并不要求一个更多的对称性限制，則这样的一个系集或系集的一部分被称为定域体系的系集，或簡称为定域系系集．

对于这样一些系集缺乏对称性要求的一个重要后果是可及态的量子清数，全同于我們長久以来熟知的經典清数．假設这样一个系集的固定体系具有能量 $\epsilon_1, \epsilon_2, \cdots$ 的态，它們是非退化的，每一个占有一个本征函数．这样的系集的分布律应当告訴我們有多少体系（总数是 N）在每一态中平均地被发現．关于这种研究，我們将在第四章中找到．在那里，我們要求知道相应于某一种状态下的系集有多少可及态，在这种状态下，n_1 个体系具有能量 ϵ_1，n_2 个体系具有能量 ϵ_2 等等．这个可及态数目显然是 N 个体系被分成很多羣包含 $n_1, n_2, \cdots$ 成員的数目，而 $n_1+n_2+\cdots+n_r=N$．这个数目算出来是

$$\frac{N!}{n_1!\,n_2!\cdots n_r!},\tag{3.28}$$

因而它是所要求的具有給定能量分布可及态的数目．

对一个定域系可以用 (3.28) 算出所有 n 値的經典可及态的数目，这个数目不同于由对称性限制的在一单个包壳内的一个相似体系的系集的可及态数目．这两者之間物理上的差异可以說明如下：在一个包含相似体系的包壳内，也就是說一个在这里的体系有某某一个能量而另一个在那里（在包壳之内）的体系有某某一个能量，按照描写态的本征函数看来是沒有任何物理意义的．但在定域系内，在这里和在那里仍然具有物理意义的．由定域体系組成的系集的体系在这里处在第 r 态中，在物理上是和体系在那里处在 r 态中是有区别的，因而算作处在不同的态中．用本征函数的話来說，这样的定域特性可以通过下面的事实显示出来，即：不同的本征函数实际上是非重迭的，也就是說，某处只是某一类体系可以出現，而别的类型的体系則是不会出現的．在我們的两个包壳中，有五个电子的例子中就意味着 $\psi_1(x_d)$, $\psi_1(x_e)$, $\psi_2(x_d)$, $\psi_2(x_e)$, $\psi_3(x_d)$, $\psi_3(x_e)$, $\psi_1'(x_a)$, $\psi_1'(x_b)$, $\psi_1'(x_c)$, $\psi_2'(x_a)$, $\psi_2'(x_b)$ 和 $\psi_2'(x_c)$ 实际上是零．因此方程(3.26)和(3.27)的本征函数实际上是等价的．

第四章 恆定体系系集的一般原理

所謂恆定体系是指不发生化学反应和相变的体系．这一章我們将討論近乎彼此独立的恆定体系（近独立体系）組成的系集，目的是求出关于这种系集的常用的統計力学定理．这种系集是比較最容易作严格处理的，因此，关于这种系集的知識也最为完备．这一章的結果可以直接应用于理想气体，但其方法却可以加以推广而应用于晶体．

現在我們来解释什么是近独立体系．如果一个系集的能量在作計算的时候，能够相当精确地假定它是系集中各体系的能量之和，而每个体系的能量只依賴于本体系的坐标，那么，我們說这些体系是近独立的．关于这个假定以后我們将經常用到，因此，对这个假定作一些說明是必要的：我們注意到，近独立体系系集只是实际系集的一个理想的极限情形，实际系集只能近似地看作是近独立的，实际系集的体系永远不会眞的是彼此独立的．其实系集这个概念包含有这样的內容：系集是由单一的能量积分所联系起来的力学系統，而不是一些相互无关部分的总合．事实上，如果系集的能量眞的与代表着体系間相互作用的交叉項无关，那么，体系彼此就永远不能发生相互作用，而系集也就不能成为一个有联系的整体了．所以我們必須要考虑到体系之間实际上存在着的相互作用，近独立体系的假設只不过是对于体系之間相互作用很弱时，在我們所考虑它的极限情形中，把相互作用对总能量的貢献忽略了．由于相互作用实际上是存在的，所以保証了体系之間的相互联系，而且只存在一个能量积分．虽然这里我們也需要考虑到相互作用机构的存在，但是我們也只要考虑到它的存在就够了，至于相互作用的性質在討論系集的平衡定律的时候可以先不去考虑它．这就是作为我們全部理論的一个基本假設．

4.1. 权重

在第三章中我們定义系集的可及态（配容）是系集的彼此綫性无关的本征函数，并且也講了在用求平均的方法确定平衡态时，每一个可及态（配容）均給以单位权重．这就是說，某一量 Q 的平均值 $\bar{Q}$ 应如下計算：

$$\bar{Q} = \Sigma_\sigma Q_\sigma / C, \tag{4.1}$$

其中 Q_σ 表示配容 σ 所对应的 Q 值，Σ_σ 是对所有的配容求和，C 表示总配容数：

$$C = \sum_{\sigma} 1. \tag{4.2}$$

公式(4.1)和(4.2)常可以整理成其他的形式. 首先,在很多場合中,可能会有 Ω_σ 个不同的配容在很多問題上具有同一个彼此不能相区别的性质,例如有同样的 Q 值. 此时,我們可以在(4.1)及(4.2)的求和号下將具有同样 Q 值的配容先加起来組成一个配容羣,这样公式(4.1)及(4.2)可改写为

$$\overline{Q} = \sum_{\sigma} \Omega_\sigma Q_\sigma / C, \tag{4.3}$$

$$C = \sum_{\sigma} \Omega_\sigma, \tag{4.4}$$

現在是对所有的配容羣求和. 由于配容羣中各配容的性質彼此不能区分, 而我們也不想去区分它們,所以为了簡单起見,我們时常把这一羣配容看作系集的一个单个状态,其权重为 Ω_σ.

現在我們来討論权重 Ω_σ. 因为我們所要討論的系集都是可以当作近独立体系的系集处理, 即可以近似地認为体系之間沒有相互作用. 所以确定系集的本征函数与能态的薛定諤方程可以分离成对于各单个体系的薛定諤方程. 因此, 系集的本征函数 Ψ 可用各体系的本征函数 ψ 的乘积构成. 我們知道, 对应于体系的一个能态可能有 ϖ_r 个不同的本征函数, 这时, 我們仍然把这些本征函数看作体系的一个单个状态,其权重为 ϖ_r. 为了方便, 我們称 $\varpi_r > 1$ 的状态为退化的, 称 $\varpi_r = 1$ 的状态为非退化的. 假若有一个系集包含有 N 个近独立体系,我們考虑系集的这样一个状态:在权重为 $\varpi_0, \varpi_1, \cdots$ 的各个单个体系的状态上,体系的数目各为 $n_0, n_1, \cdots$, 而且各状态上的体系都是指定了的. 假如沒有特殊的可及性限制, 则这个系集状态所对应的配容数,亦即此状态的权重,为

$$\Omega_\sigma = \prod_r \varpi_r^{n_r}. \tag{4.5}$$

公式 (4.5) 是如下得到的: 我們知道,某一状态上的体系可以任意取其可能的本征函数, 而且某个体系取哪一个本征函数并不受别的体系所取的本征函数的影响. 因此, 在权重为 ϖ_0 的状态上, 第一个体系取本征函数的方式有 ϖ_0 个, 第二个体系也有 ϖ_0 个,所以两个体系同时选取本征函数的方式有 ϖ_0^2 个. 共有 n_0 个体系,所以共有 $\varpi_0^{n_0}$ 个方式. 同样, 对于权重为 ϖ_1 的状态共有 $\varpi_1^{n_1}$ 个方式, 对于其他状态也是如此. 因此, 与一个系集状态对应的可能的独立的本征函数共有 $\prod_r \varpi_r^{n_r}$ 个. 在以上的討論中, 实际上我們还用了一个假設, 即这些体系在物理上是可以用某种方法加以区别的, 因此, 本征函数 $\psi(1)\psi'(2)$ 与 $\psi'(1)\psi(2)$ 是不同的, 它們各导致不同的配容.

公式 (4.5) 是当各状态上的体系都是固定的时候得到的, 对应于这一分布状态, 配容数是由(4.5)給出. 如果各个状态上的体系不是固定的而是可以由 N 个体系中

任意选择的，则与这个分布状态相应的配容数要比(4.5)式給出的大，现在配容数是

$$\Omega_\sigma = \frac{N!}{n_0!\, n_1! \cdots n_r!} \varpi_0^{n_0} \varpi_1^{n_1} \cdots \varpi_r^{n_r}, \tag{4.6}$$

其中因子

$$\frac{N!}{n_0!\, n_1! \cdots n_r!} \tag{4.7}$$

是由 N 个体系組成数目为 $n_0, n_1, \cdots, n_r$ 体系系集的組合数． 自然，在以上的計算中，我們都沒有任何附加的可及性限制．

4.2. 几个簡单体系的状态的权重

在 § 2.4 中已經指出，一个頻率为 ν 的諧振子的能态为

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \qquad (v = 0, 1, 2 \cdots). \tag{4.8}$$

考虑經典相空間中的任一个可能的軌道，其方程是

$$\frac{1}{2} \frac{p_x^2}{m} + \frac{1}{2} (2\pi\nu)^2 m x^2 = \epsilon, \tag{4.9}$$

这是一个半軸为 $(2m\epsilon)^{\frac{1}{2}}$ 和 $(2\epsilon/m)^{\frac{1}{2}}$ 的橢圓． 它所包围的面积是

$$\pi(2m\epsilon)^{\frac{1}{2}}(2\epsilon/m)^{\frac{1}{2}}/2\pi\nu = \frac{\epsilon}{\nu}. \tag{4.10}$$

在經典理論中，所有滿足方程(4.9)的軌道都是可能的，但在量子理論中，ϵ/ν 的值只能取 $\left(v + \frac{1}{2}\right) h$，而 v 只能是正整数或零． 量子理論中相邻軌道之間的面积是 h． 因此，当量子数 v 大时，可能的軌道几乎密合在一起，但仍然是被面积 h 所隔开的．此时，与每一量子态对应的相空間单元的面积为 h． 于是我們对于諧振子驗証了极限定理(在 § 3.5 中我們曾經叙述过这个定理)．

現在討論二維各向同性諧振子，其經典能量方程为

$$\frac{1}{2} (p_x^2 + p_y^2)/m + \frac{1}{2} (2\pi\nu)^2 (x^2 + y^2) = \epsilon. \tag{4.11}$$

对应的薛定諤方程为

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[\epsilon - \frac{1}{2} (2\pi\nu)^2 m (x^2 + y^2)\right] \psi = 0. \tag{4.12}$$

将此方程分离成变数为 x 及变数为 y 的两个方程． 我們看到本征函数的形式为

$$\psi = \psi_{v_x}(x) \psi_{v_y}(y), \tag{4.13}$$

其中 $\psi_{v_x}(x)$ 与 $\psi_{v_y}(y)$ 是具有量子数 v_x 和 v_y 的諧振子的本征函数. ψ 对应的能量为

$$\epsilon = \left(v_x + \frac{1}{2}\right)h\nu + \left(v_y + \frac{1}{2}\right)h\nu = (v_x + v_y + 1)\,h\nu$$
$$(v_x = 0, 1, 2, \cdots; v_y = 0, 1, 2, \cdots). \tag{4.14}$$

令 $v_x + v_y = v$, 則每一个 v 对应于一个不同的能值. 但每一个 v 值可以由 v_x 和 v_y 的 $(v+1)$ 种不同的組合来得到. 因此, $\epsilon = (v+1)h\nu$ 給出的 ϵ 值是对应于$(v+1)$ 个不同的本征函数. 所以能級 $\epsilon = (v+1)h\nu$ 的权重为 $v+1$. 如要驗証极限原理,只要我們能够指出: 与一个量子能級相关联的經典相空間体积, 与量子数 v 很大时和值 $(v+1)h^2$ 沒有很大差別. 在相空間 (x, y, p_x, p_y) 中,能量等于常数 ϵ 的曲面所包围的体积为

$$\int dx \int dy \int dp_x \int dp_y, \tag{4.15}$$

积分区域为

$$\frac{1}{2}(2\pi\nu)^2 m(x^2 + y^2) + \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2)/m \leqslant \epsilon, \tag{4.16}$$

用代换

$$\left.\begin{aligned} X &= \left(\frac{1}{2}m\right)^{\frac{1}{2}} 2\pi\nu x, \qquad & Y &= \left(\frac{1}{2}m\right)^{\frac{1}{2}} 2\pi\nu y, \\ Z &= (2m)^{-\frac{1}{2}} p_x, \qquad & W &= (2m)^{-\frac{1}{2}} p_y, \end{aligned}\right\} \tag{4.17}$$

則积分(4.15)变为

$$\frac{2m}{\frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2} \int dX \int dY \int dZ \int dW, \tag{4.18}$$

积分区域是半径为$\sqrt{\epsilon}$的四維球面所包围的空間,即

$$X^2 + Y^2 + Z^2 + W^2 \leqslant \epsilon. \tag{4.19}$$

按照半径为 r 的N維球体积的一般公式:

$$\frac{\pi^{N/2}}{\left(\frac{N}{2}\right)!} r^N \qquad N \text{ 为偶数;} \tag{4.20}$$

$$\frac{2^N \pi^{N-1/2} \left(\frac{N-1}{2}\right)!}{N!} r^N \qquad N \text{ 为奇数,} \tag{4.21}$$

对于我們的情况,应用(4.20),令其中的 $N = 4$, $r = \sqrt{\epsilon}$, 則积分(4.18)为

$$\frac{\pi^2}{2}\epsilon^2 \frac{1}{\pi^2\nu^2} = \frac{\epsilon^2}{2\nu^2}. \tag{4.22}$$

在曲面 $\epsilon = \left(v + \frac{3}{2}\right) h\nu$ 与 $\epsilon = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$ 之間所包围的相空間体积，即为能量 $\epsilon = (v + 1)h\nu$ 的量子态所对应的体积，为

$$\frac{1}{2} h^2 \left[\left(v + \frac{3}{2}\right)^2 - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2\right] = h^2(v + 1). \tag{4.23}$$

这是与极限定理相符的。

对于三維各向同性諧振子，用同样的方法得知，相应于能量

$$\epsilon = \left(v + \frac{3}{2}\right) h\nu$$

的本征函数的数目等于使 $v_x + v_y + v_z = v$ 时 v_x, v_y, v_z 为正整数或零的解的数目。現在我們計算这个数目，命 v_x 取值 m，于是 v_y 可能取的值就有 $(v + 1) - m$ 个。故本征函数的数目为

$$\sum_{m=0}^{v} [(v + 1) - m] = (v + 1)^2 - \sum_{m=1}^{v} m = (v + 1)^2 - \frac{v(v + 1)}{2} =$$

$$= \frac{1}{2}(v + 1)(v + 2). \tag{4.24}$$

在經典相空間中，能量等于 ϵ 的曲面所包围的体积是

$$\int \cdots \int dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \tag{4.25}$$

积分区域是

$$\frac{1}{2}(2\pi\nu)^2(x^2 + y^2 + z^2) + \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \leqslant \epsilon. \tag{4.26}$$

利用与(4.17)类似的变换，可以証明积分(4.25)等于

$$\left[\frac{2m}{\frac{1}{2} m(2\pi\nu)^2}\right]^{3/2} \frac{\pi^3\epsilon^3}{3!} = \frac{\epsilon^3}{6\nu^3}. \tag{4.27}$$

在曲面

$$\epsilon = (v + 2)h\nu \quad 与 \quad \epsilon = (v + 1)h\nu$$

之間的相空間是与量子能級 $\epsilon = \left(v + \frac{3}{2}\right) h\nu$ 相对应的，其体积为

$$\frac{1}{6} h^3[(v + 2)^3 - (v + 1)^3] = h^3 \frac{1}{2}\left(v^2 + 3v + \frac{7}{3}\right), \tag{4.28}$$

当量子数 v 大时，它与 $h^3 \frac{1}{2}(v + 1)(v + 2)$ 相差不大，这正与极限定理相符合。

最后一个例子，我們考虑軸对称的但沒有繞軸自旋的剛性轉子。命 A 为横向轉

动惯量，θ，ϕ 为轴的球极坐标，其共轭动量为

$$p_\theta = A\dot{\theta}, \qquad p_\phi = A\sin^2\theta\dot{\phi}, \tag{4.29}$$

其經典能量方程为

$$\frac{1}{2A}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\phi^2\right) = \epsilon. \tag{4.30}$$

由 § 2.15 我們知道，在量子理論中，能量 ϵ 的可能值为

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A}j(j+1) \qquad (j = 0, 1, 2, \cdots), \tag{4.31}$$

与第 j 个状态相应的本征函数有 $2j+1$ 个．因此，其权重为 $2j+1$．能量等于常数 ϵ 的曲面所包围的相空間的体积为

$$\int_0^\pi d\theta\int_0^{2\pi} d\phi\iint dp_\theta\, dp_\phi, \tag{4.32}$$

其中对 p_θ, p_ϕ 积分的范围为

$$\frac{1}{2A}\left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2\theta}p_\phi^2\right) \leqslant \epsilon. \tag{4.33}$$

对 p_θ, p_ϕ 积分后，得到半軸为 $(2A\epsilon)^{\frac{1}{2}}$ 与 $(2A\epsilon)^{\frac{1}{2}}\sin\theta$ 的椭圓，面积是 $2\pi A\epsilon\sin\theta$．因此积分(4.32)变成

$$2\pi A\epsilon\int_0^\pi \sin\theta\, d\theta\int_0^{2\pi} d\phi = 8\pi^2 A\epsilon. \tag{4.34}$$

在两个曲面

$$\epsilon = \left(j+\frac{1}{2}\right)\left(j+\frac{3}{2}\right)h^2/8\pi^2 A \quad 与 \quad \epsilon = \left(j+\frac{1}{2}\right)\left(j-\frac{1}{2}\right)h^2/8\pi^2 A$$

之間的相空間体积，亦即与量子态 $\epsilon = j(j+1)h^2/8\pi^2 A$ 相对应的相空間单元是

$$h^2\left[\left(j+\frac{1}{2}\right)\left(j+\frac{3}{2}\right) - \left(j-\frac{1}{2}\right)\left(j+\frac{1}{2}\right)\right] = h^2(2j+1), \tag{4.35}$$

这是与极限定理相符合的．

4.3. 可及态(配容)的計算

現在我們来进一步考虑，如何由系集中各个体系的状态計算系集的配容．在这个問題上，也仅仅在这个問題上，經典的計算結果可能与量子的計算結果有巨大的分歧．回忆在第三章中我們所講过的定域系和非定域系之間的差別．我們知道，定域系組成的系集和非定域系組成的系集，它們的可及态（配容）的数目是不相同的．現在我們对两种系集各举一个簡单例子来討論如何計算配容．在这两个例子中，我們

都假定体系是非退化的.

第一类系集. 定域系系集. 考虑一个系集,它是由N个相同的、在系集內有固定位置的綫性振子(不一定是諧振子)組成的. 例如是一些适当地束縛于固体中的原子上的电子. 各个振子皆有一組不連續的定态,它們由量子数r来表示,r的可能值为$0, 1, 2, \cdots$. 原子α所束縛的电子a处于第r个量子态时的本征函数可写作$\psi_r^\alpha(x_a)$,此处x_a表示电子a的坐标. 設处于量子数为$0, 1, 2, \cdots, t$的状态上振子的数目各为$n_0, n_1, \cdots, n_t$, 則对应于这一分布有許多系集状态. 我們把这些系集状态看作是一个状态,而它的权重等于这一羣系集状态的个数. 如公式(4.6)所示,这一羣本征函数的个数是

$$\frac{N!}{n_0!\, n_1! \cdots n_t!}. \tag{4.36}$$

我們举出其中的一个:

$$\psi_0^\alpha(x_a)\cdots\psi_0^\kappa(x_k)\psi_1^\sigma(x_s)\cdots\psi_t^\nu(x_u), \tag{4.37}$$

其中因子ψ_0共有n_0个,ψ_1共有n_1个等等,一共有N个因子,因此这是所应考虑的一个系集状态. 我們若将其中电子a的和电子e的能級交换,則我們得到这一羣系集状态中的另一个:

$$\psi_0^\lambda(x_e)\cdots\psi_0^\kappa(x_k)\psi_1^\alpha(x_a)\cdots\psi_1^\sigma(x_s)\cdots\psi_t^\nu(x_u), \tag{4.38}$$

其中各种因子的数目仍沒有改变. 因此,我們将电子的能級交换一共可以得到(4.36)那么多个本征函数. 应当指出,事实上,这里我們还应用了一个假設,即:并不是只限于处于系集的某些位置上的振子才能有某一激发度. 在这些本征函数中的电子都是属于同种原子的,但是这些本征函数对于电子却不是反对称的. 然而如果我們象§3.9及§3.10中所講的,将N个电子在N个原子上交換,那么,每一个如(4.37)的本征函数都能够組成一个对电子是反对称的本征函数,而且只有一个. 因此(4.36)所給出的本征函数是正确的,虽然在計算它的时候,我們并沒有考虑到对称性的要求,而是把每一个电子都看作是永远束縛于它所在的原子上.

第二类系集. 非定域系系集. 考虑一个系集,它是由N个在給定体积的包壳中自由运动的电子(或其他种体系亦可)組成的. 现在本征函数中不再出现标志着体系所处的特定区域的附标$\alpha, \cdots, \kappa, \cdots$. 令$n_0, n_1, \cdots, n_t$仍是处于由量子数$r$所决定的各状态上的电子数,則对于一个分布,系集的不考虑对称性要求的本征函数仍有(4.36)那么多. 但是当我們需要构成对系集中所有的电子是反对称的本征函数时,只有当每一个n都等于0或1时,才能构成一个,否則就沒有反对称本征函数. 对于

有正对称要求的体系組成的系集，无論 n 等于若何，总能构成一个正对称本征函数．以上这些都是在 § 3.6 中講过的．

現在我們已經具备了計算这两种系集平均性质的基本知識，以下即将求系集的平衡性質，首先要討論定域系系集．

4.4. 两組定域綫性振子的系集

为了叙述簡单起見，我們先考虑一个特殊情形，由这个特殊情形，我們可以看到一般問題的特点及其处理的方法．考虑一个包含有两大組定域綫性振子的系集，两組振子的个数各为 N_A 和 N_B．每一 A 組振子都有一系列权重为 1 的定态，其能量为 $\epsilon_0, \epsilon_1, \cdots, \epsilon_r \cdots$；同样，$B$ 組振子也有权重为 1 的一系列定态，其能量为 $\eta_0, \eta_1, \cdots, \eta_s \cdots$．这里我們再一次指出，我們能够将定态和能量写成各个体系的定态和能量，实际上是由于我們暗中应用了一个假設，即这些体系是近独立的，也就是說，它們絕大部分时間是进行着自己的运动而不受其他体系运动的干扰．这个假設对于处理由大量基本上独立的（不是完全独立的）体系組成的系集是很重要的，因为如果能够把状态表成各个体系的状态，会使我們的計算大大簡化．与此同时，我們必須假定振子之間一定也要有足够的能量交换，而且要經常地进行着，倘使不是这样，那么这些体系也就不能成为一个系集，因而也就不会有单一的平衡分布律了．在目前这一特殊情形中，我們可以假想能量交换是由于振子所处的包壳中有少量的自由原子在进行着这一工作，但是这些自由原子的数目比振子的数目少得多，以致它們本身的能量可以忽略不計．

我們的目的是要确定系集的分布律，即确定振子在各个可能的状态上的平衡分布（或平均分布）．每一种分布情况，不論是平衡的还是非平衡的，都可以作为系集的一个統計状态．由此可見，实际上引起我們兴趣的只是系集的宏观状态而不是微观状态．

如有一組正整数（包括零在内）n_r, n'_s，满足条件

$$\sum_r n_r = N_A, \tag{4.39}$$

$$\sum_s n'_s = N_B, \tag{4.40}$$

$$\sum_r n_r\epsilon_r + \sum_s n'_s\eta_s = E, \tag{4.41}$$

其中 E 是系集的能量，那么，这一組 n_r, n'_s 給出系集的一个可及統計状态．关于可及性的限制，在第三章中我們已經討論过，然而在第三章中，我們是要限制全系集的能量于一个能量小区間 $E, E+dE$ 中，而不是（4.41）所表示的限制于一定的能量值 E．

因此，按道理，我們不应該用(4.41)而应該用

$$E \leqslant \sum_r n_r \epsilon_r + \sum_s n_s' \eta_s \leqslant E + dE. \tag{4.41a}$$

以后我們可以証明，采用(4.41)或(4.41a)，对于結果的影响非常小．現在为了簡单起见，我們先采用(4.41)，这样討論起来会比較方便．

条件(4.39)，(4.40)及(4.41)表示了几个事实，即体系 A 的总数是 N_A，体系 B 的总数是 N_B 及总能量为 E．在(4.41)中，体系 A 的能量 ϵ_r 与体系 B 的能量 η_s 的零点可以各自任意选取；而 E 的零点取决于 ϵ_r 及 η_s 的零点．对于給定的 N_A，N_B 及 E，任何一組滿足(4.39)，(4.40)及(4.41)的正整数（或零）n_r，n_s'，都代表系集的一个統計状态．因为系集是第一种类型的并且体系的权重都是1，因此，这个統計状态的权重是

$$\frac{N_A!}{n_0!\,n_1!\cdots n_r!\cdots}\,\frac{N_B!}{n_0'!\,n_1'!\cdots n_s'!\cdots}, \tag{4.42}$$

此式只是(4.36)式的一个推广．总配容数 C 为

$$C = \sum_n \sum_{n'} \frac{N_A!}{n_0!\,n_1!\cdots n_r!\cdots}\,\frac{N_B!}{n_0'!\,n_1'!\cdots n_s'!\cdots}, \tag{4.43}$$

式中的求和号表示对于所有滿足(4.39)，(4.40)及(4.41)的 n，n' 求和．

对所有的配容求平均，我們可以求得系集的平衡分布律．这样，我們可以直接写出 n_t 的平均值 $\bar{n}_t$ 的表示式或者任何与之相似的量的平均值表示式，对于 $\bar{n}_t$，由(4.3)，我們有

$$C\bar{n}_t = \sum_n \sum_{n'} \frac{n_t N_A!}{n_0!\,n_1!\cdots n_r!\cdots}\,\frac{N_B!}{n_0'!\,n_1'!\cdots n_s'!\cdots}. \tag{4.44}$$

最重要的平均量之一是体系 A 的平均能量 $\bar{E}_A$．对于 $\bar{E}_A$，有

$$C\bar{E}_A = \sum_n \sum_{n'} \frac{(\sum_r n_r \epsilon_r) N_A!}{n_0!\,n_1!\cdots n_r!\cdots}\,\frac{N_B!}{n_0'!\,n_1'!\cdots n_s'!\cdots}. \tag{4.45}$$

(4.44)及(4.45)中的求和，都是对于滿足(4.39)，(4.40)及(4.41)的 n_r，n_s' 求和．下面我們将指出，(4.43)，(4.44)及(4.45)这样一些表示式的右方，都是某些簡单冪級数的系数．在下面的数学运算中，如果我們能够假設 ϵ_r，η_s 都是某一能量单位的整数倍并且沒有公因子，那么，这些运算会簡单得多．这个条件是很难完全准确地滿足，但是我們可以借助于选取一个适当小的能量单位而使它高度近似地滿足．現在我們假設已經选了这样的能量单位．我們可以証明，即使 ϵ_r，η_s 不能滿足这个条件，其結果并不受影响．

首先，我們定义一个函数 $f_A(x)$，称为体系 A 的**配分函数**：

$$f_A(z) = z^{\epsilon_0} + z^{\epsilon_1} + \cdots = \sum_r z^{\epsilon_r}, \tag{4.46}$$

并且考虑它的自乘积

$$\{f_A(z)\}^{N_A} = \{\sum_r z^{\epsilon_r}\}^{N_A}.$$

用多項式定理将其展成 z 的冪次項，其普遍項为

$$\frac{N_A!}{n_0!\,n_1!\cdots n_r!\cdots} z^{\sum_r n_r\epsilon_r} \qquad (\sum_r n_r = N_A).$$

同样，我們定义体系 B 的配分函数 $f_B(z)$：

$$f_B(z) = z^{\eta_0} + z^{\eta_1} + \cdots = \sum_s z^{\eta_s}, \tag{4.47}$$

并且将 $\{f_B(z)\}^{N_B}$ 展成 z 的冪次項，其普遍項为

$$\frac{N_B!}{n_0'!\,n_1'!\cdots n_s'!\cdots} z^{\sum_s n_s'\eta_s} \qquad (\sum_s n_s' = N_B).$$

将这两个展开式相乘，我們看到，

$$\{f_A(z)\}^{N_A}\{f_B(z)\}^{N_B} \tag{4.48}$$

的展开式中，z^E 項的系数为

$$\sum_n \sum_{n'} \frac{N_A!}{n_0!\,n_1!\cdots n_r!\cdots}\,\frac{N_B!}{n_0'!\,n_1'!\cdots n_s'!\cdots},$$

并且也恰好是对满足(4.39)，(4.40)及(4.41)的正整数(或零) n, n' 求和．与(4.43)式比較，我們看到这个系数就是总配容数 C.

同样，对于 $C\bar{E}_A$ 可以得到一个相似的表示式．我們刚才看到

$$\{f_A(z)\}^{N_A} = \sum_n \frac{N_A!}{n_0!\,n_1!\cdots n_r!\cdots} z^{\sum_r n_r\epsilon_r},$$

如果我們将等号两边均对 z 求微商，然后乘以 z，我們得到

$$z\frac{\partial}{\partial z}\{f_A(z)\}^{N_A} = \sum_n \frac{N_A!(\sum_r n_r\epsilon_r)}{n_0!\,n_1!\cdots n_r!\cdots} z^{\sum_r n_r\epsilon_r}.$$

两边再乘以 $\{f_B(z)\}^{N_B}$，得

$$\left\{z\frac{\partial}{\partial z}[f_A(z)]^{N_A}\right\}\{f_B(z)\}^{N_B} =$$

$$= \sum_n\sum_{n'} \frac{N_A!(\sum_r n_r\epsilon_r)}{n_0!\,n_1!\cdots n_r!\cdots}\,\frac{N_B!}{n_0'!\,n_1'!\cdots n_s'!\cdots} z^{\sum_r n_r\epsilon_r+\sum_s n_s'\eta_s'}. \tag{4.49}$$

对于满足(4.39)及(4.40)的正整数 n 和 n' 求和．注意(4.49)右方展开式中的 z^E 的系数并回忆(4.45)式，那么，我們看到 z^E 項的系数正是 $C\bar{E}_A$.

对于 $C\bar{n}_i$，我們能够給出类似的公式，由(4.42)有

$$C\bar{n}_t = \sum_n \sum_{n'} \frac{n_t N_A!}{n_0!\, n_1! \cdots n_r! \cdots} \frac{N_B!}{n_0'!\, n_1'! \cdots n_s'! \cdots} =$$

$$= N_A \sum_n' \sum_{n'} \frac{(N_A - 1)!}{n_0!\, n_1! \cdots n_r! \cdots} \frac{N_B!}{n_0'!\, n_1'! \cdots n_s'! \cdots}, \tag{4.50}$$

其中$\sum_n' \sum_{n'}$与$\sum_n \sum_{n'}$不同，前者是对于滿足下列条件的正整数(或零)的n, n'求和：

$$\sum_r' n_r = N_A - 1, \tag{4.51}$$

$$\sum_s n_s' = N_B, \tag{4.52}$$

$$\sum_r' n_r \epsilon_r + \sum_s n_s' \eta_s = E - \epsilon_t. \tag{4.53}$$

假如我們把下列函数

$$N_A \{f_A(z)\}^{N_A - 1} \{f_B(z)\}^{N_B}$$

展开成z的冪次項，那么，我們能够发現$z^{E-\epsilon_t}$項的系数正是表示式(4.50)，而且求和的約束条件亦是(4.51)，(4.52) 及 (4.53)。所以$C\bar{n}_t$是

$$N_A z^{\epsilon_t} \{f_A(z)\}^{N_A - 1} \{f_B(z)\}^{N_B} \tag{4.54}$$

的展开式中z^E項的系数.

到現在为止，我們已經看到，总配容数C，平均值$C\bar{E}_A$，$C\bar{n}_t$以及其他相类似的量皆可表成某些冪級数的某一項的系数. 下面我們的工作就是要計算这些系数. 最有效而且迅速的計算方法是先把它們表示成迴路积分的形式，然后用最陡下降法計算积分的漸近值. 下一节我們將簡述这一方法，但我們不講它的詳細証明[1].

4.5. 最陡下降法的簡单描述

由上一节我們知道，我們所要求的量是某些冪級数的某一項的系数. 利用柯西(Cauchy)定理，我們可以將它們表示为一些繞原点的复变数迴路积分，

$$C = \frac{1}{2\pi i} \int_\gamma \frac{dz}{z^{E+1}} \{f_A(z)\}^{N_A} \{f_B(z)\}^{N_B}, \tag{4.55}$$

$$C\bar{E}_A = \frac{1}{2\pi i} \int_\gamma \frac{dz}{z^{E+1}} \left\{ z \frac{\partial}{\partial z} [f_A(z)]^{N_A} \right\} \{f_B(z)\}^{N_B}, \tag{4.56}$$

$$C\bar{n}_t = \frac{N_A}{2\pi i} \int_\gamma \frac{dz}{z^{E+1}} z^{\epsilon_t} \{f_A(z)\}^{N_A - 1} \{f_B(z)\}^{N_B}. \tag{4.57}$$

γ是冪級数收斂圓(实际上它的半径是1)中以逆时針方向繞原点一周的任意迴路.

这些积分是严格成立的，对于N_A, N_B及E的任何值都成立. 但是只有当N_A, N_B及E很大的时候，在物理上才是有意义的，因为我們所能观測的系集都是包含有

1) 可参閱斯米尔諾夫，"高等数学教程"，高等教育出版社，第三卷，第二分册第 78 节.

大量的体系．因此我們先来求当 N_A, N_B 及 E 以固定的比例趋于无穷时积分的漸近值．在物理上，这相当于我們将求的是当系集的内含性质不变而使系集的大小趋于无穷时系集的极限性质（所謂内含性质是指与系集的大小无关的性质）．可以指出，一个有限系集的性质平常只能够从系集的极限性质推出．这些积分的漸近值，在目前我們所考虑的这几个积分，以及更普遍的情形，都可以借助于最陡下降法把它严格地求出来．

考虑 (4.55) 式被积函数中乘在 dz/z 上的因子．在正实軸上，这个因子在 $z\to 0$ 及 $z\to 1$ 时，它趋于无穷；在中間某一点 $z=\theta$，它取唯一的一个极小值．将 γ 取以原点为心、θ 为半径的圆，即 $z=\theta e^{i\alpha}$，于是当 N_A, N_B 及 E 值很大的时候，迴路上此因子的模数在 $z=\theta$, $\alpha=0$ 点是一个強极大值．也就是由于被积式的微商在这一点等于零，所以对积分的全部貢献差不多都是来自这一点的附近．假如被积函数中尚包含有其他因子，例如(4.56)中的

$$z\frac{\partial}{\partial z}\ln f_A=\frac{z}{f_A}\frac{\partial f_A(z)}{\partial z},$$

此时上面所講的关于被积函数的一些性質仍然是正确的（但当被积函数中含有上面这个附加因子的高次冪，如 E 次或 N 次，則被积函数的性質是会不同的）．在效果上我們可以在附加因子中用 θ 代替 z 而将其提到积分号外面．被积函数在正实軸上的极小值的位置 $z=\theta$，是方程

$$\frac{\partial}{\partial z}\left\{\frac{[f_A(z)]^{N_A}[f_B(z)]^{N_B}}{z^E}\right\}=0$$

在 0 与 1 之間的实根，亦即 θ 满足方程

$$N_A\theta\frac{\partial\ln f_A(\theta)}{\partial\theta}+N_B\theta\frac{\partial\ln f_B(\theta)}{\partial\theta}=E. \tag{4.58}$$

利用这些結果，我們可将方程(4.56)写成

$$C\bar{E}_A=N_A\theta\frac{\partial\ln f_A(\theta)}{\partial\theta}\cdot\frac{1}{2\pi i}\int_\gamma\frac{dz}{z^{E+1}}\{f_A(z)\}^{N_A}\{f_B(z)\}^{N_B},$$

与(4.55)比較，我們得

$$\bar{E}_A=N_A\theta\frac{\partial\ln f_A(\theta)}{\partial\theta}. \tag{4.59}$$

同理，得

$$\bar{E}_B=N_B\theta\frac{\partial\ln f_B(\theta)}{\partial\theta}. \tag{4.60}$$

比較 (4.58)，(4.59) 及 (4.60)，我們看到，下列必要的方程

$$\bar{E}_A + \bar{E}_B = E$$

是被滿足的．这些方程确定了在一个大系集內，能量在两組諧振子之間的分配情况．

用同样方法，比較（4.55）及（4.57），我們得到

$$\bar{n}_t = N_A\theta^{\epsilon_t}/f_A(\theta), \tag{4.61}$$

由 $f_A(\theta)$ 的定义，得知 $\bar{n}_t$ 滿足实質方程

$$\sum_r \bar{n}_r = N_A.$$

現在我們来討論，如果考虑到系集的能量値有一小区間，而用（4.41a）代替（4.41）时对結果有什么影响．下面我們即将指出，作为結果的各个公式变化很小，可以忽略不計．

在上一节中，我們曾經講过，C 的值是在

$$[f_A(z)]^{N_A}[f_B(z)]^{N_B}$$

对 z 的冪次展开式中 z^E 項的系数．与以上論証的同样道理，可以指出，假如用（4.41a）代替（4.41），則 C 值是上述表示式中 z^E 和 z^{E+dE} 之間所有 z 的冪次項的系数之和．同样，$C\bar{E}_A$ 是在

$$\left\{z\frac{\partial}{\partial z}[f_A(z)]^{N_A}\right\}[f_B(z)]^{N_B}$$

的展开式中 z^E 和 z^{E+dE} 之間各冪次項的系数和，$C\bar{n}_t$ 是在

$$N_A z^{\epsilon_t}[f_A(z)]^{N_A-1}[f_B(z)]^{N_B}$$

的展开式中 z^E 与 z^{E+dE} 之間所有項的系数和．用以前的方法把这些新的表示式表成迴路积分进行計算，則（4.55），（4.56）及（4.57）为下列各式所代替：

$$C = \frac{1}{2\pi i}\int_\gamma \frac{dz}{z^{E+1}}\left\{1 + \frac{1}{z} + \cdots + \frac{1}{z^{dE}}\right\}[f_A(z)]^{N_A}[f_B(z)]^{N_B}, \tag{4.62}$$

$$C\bar{E}_A = \frac{1}{2\pi i}\int_\gamma \frac{dz}{z^{E+1}}\left\{1 + \frac{1}{z} + \cdots + \frac{1}{z^{dE}}\right\}\left\{z\frac{\partial}{\partial z}[f_A(z)]^{N_A}\right\}[f_B(z)]^{N_B}, \tag{4.63}$$

$$C\bar{n}_t = \frac{1}{2\pi i}N_A\int_\gamma \frac{dz}{z^{E+1}}\left\{1 + \frac{1}{z} + \cdots + \frac{1}{z^{dE}}\right\}z^{\epsilon_t}[f_A(z)]^{N_A-1}[f_B(z)]^{N_B}. \tag{4.64}$$

这些新的公式与以前不同的仅在于每一个积分中都包含了一个附加因子

$$1 + \frac{1}{z} + \cdots + \frac{1}{z^{dE}} = \frac{(1/z)^{dE+1} - 1}{(1/z) - 1}. \tag{4.65}$$

現在可以看到，各个平均値公式特别是 $\bar{E}_A$ 和 $\bar{n}_t$ 的公式，在形式上絕不因附加的因子而改变，因为附加的因子正好被除掉了．其唯一的变化是确定被积函数在实軸上极小值位置的公式变了．現在，公式变成

$$\frac{\partial}{\partial z}\left\{\frac{[f_A(z)]^{N_A}[f_B(z)]^{N_B}}{z^E}\left[1+\frac{1}{z}+\cdots+\frac{1}{z^{dE}}\right]\right\}=0,$$

所以(4.58)要改成

$$N_A\theta\frac{\partial\ln f_A(\theta)}{\partial\theta}+N_B\theta\frac{\partial\ln f_B(\theta)}{\partial\theta}=E+\frac{dE+1}{1-\theta^{dE+1}}-\frac{1}{1-\theta},$$

它比公式(4.58)在右边多了下面两項:

$$\frac{dE+1}{1+\theta^{dE+1}}-\frac{1}{1-\theta}.$$

很容易証明:对于 0 与 1 之間所有的 θ 值附加項的值是在 0, dE 区間內. 因此,确定 θ 的公式可用下列形式討論:

$$E\leqslant N_A\theta\frac{\partial\ln f_A(\theta)}{\partial\theta}+N_B\theta\frac{\partial\ln f_B(\theta)}{\partial\theta}\leqslant E+dE. \qquad (4.66)$$

通常总是假設 $dE\ll E$. 因此(4.58)和(4.66)的差别是很小的.

現在我們已看到,基于(4.41)的求平均和基于(4.41a)的求平均并沒有很大的差别. 所以以后沒有必要再用这些較为普遍的平均. 所有对于确定的能量值的平均公式,都可以用来代替在一小能量区間中的平均公式而不用加以任何修改.

4.6. 平均值和統計溫标

現在我們把上一节的数学推导的結果以及这些推导所依据的 § 4.4 的各公式再扼要地叙述一下. 并且我們也将把这些結論叙述得更为普遍一些,我們現在不限于只包含有两种体系的系集.

考虑一个系集,它包含有 N_A 个体系 A, N_B 个体系 B, N_C 个体系 C 等等, 其中 N_A, N_B, N_C, $\cdots$ 都是大数. 設体系 A 的可能状态为 0, 1, 2, $\cdots$, 这些状态都是非退化的,其能量各为 ϵ_0, ϵ_1, ϵ_2, $\cdots$, 由上节的結果得知,体系 r 在状态 r 上的平均数目 $\bar{n}_r$ 是

$$\bar{n}_r=N_A\theta^{\epsilon_r}/\sum_r\theta^{\epsilon_r}=N_A\theta^{\epsilon_r}/f_A(\theta). \qquad (4.67)$$

关于参数 θ 的意义,下面我們将討論到. 同样,处于能量为 η_s 的状态上,体系 B 的平均数 $\overline{n'_s}$ 是

$$\overline{n'_s}=N_B\theta^{\eta_s}/\sum_s\theta^{\eta_s}=N_B\theta^{\eta_s}/f_B(\theta). \qquad (4.68)$$

对于其他种体系亦有类似的公式. 由(4.67)和(4.68)看到,下列必要的方程

$$\sum_r\bar{n}_r=N_A, \qquad (4.69)$$

$$\sum_s\overline{n'_s}=N_B \qquad (4.70)$$

自动地被滿足了.

能量在各种体系之間的平均分布如下. 全部体系 A 的平均能量是

$$\bar{E}_A = N_A\theta\frac{\partial \ln f_A(\theta)}{\partial\theta} = \frac{N_A\sum_r \epsilon_r\theta^{\epsilon_r}}{f_A(\theta)}, \tag{4.71}$$

它滿足実質方程

$$\sum_r \bar{n}_r\epsilon_r = \bar{E}_A. \tag{4.72}$$

对于 $\bar{E}_B$, $\bar{E}_C$ 等等有类似的公式. 最后,我們有必要的等式

$$\bar{E}_A + \bar{E}_B + \bar{E}_C + \cdots = E. \tag{4.73}$$

如果我們給出了 E, 則 θ 就确定了. 反之,若給出了 θ, 則 E 就确定了.

余下要討論的是关于参数 θ 的意义. 很明显,在数学的本源上, θ 是一个描写系集状态的基本参数,而且它应当与系集的某些物理性質有关. 参数 θ 的一个显著特点是,无論是体系 A 的平均性質,或是体系 B 的平均性質,或是体系 C 的平均性質等等,都是由同一个 θ 决定的. 所以說, θ 是一个帮助我們确定系集状态的参数,它对系集中所有各組体系均有相同的值. 这恰好是温度不同于其他参数的性質,所以我們必然会得出这样的結論,卽 θ 是一个扮演溫度角色的参数. 当然,它絕不会是用普通的溫度标尺作度量,因此,我們称 θ 为統計溫度,或称用統計溫标測量的溫度. 以后我們将推求出溫标 θ 与常用的热力学溫标 T 之間的关系. 我們事先指出,两种溫标的关系为

$$\theta = e^{-1/kT}, \tag{4.74}$$

此处 T 是絕对溫标(开尔文溫标), k 是普适常数.

4.7. 多自由度体系及退化体系

到現在,我們已經討論了定域綫性振子系集的平均性質,在討論中,我們只假定了这些振子有一系列由一个量子数所决定的不連續状态,而这些状态之間沒有具有相同能量的状态,除此之外,我們并沒有对这些振子作任何假定. 因此,所得到的公式可以用于任何单自由度体系. 实际上,主要的单自由度体系只有綫性振子. 一般实际問題中所遇到的多半都是多自由度体系. 但是在以上的探討中,体系状态为一个量子数所决定的这一要求,我們从来也沒有引用,我們要求的只是每一个量子数对应一个能量;因此,設有一自由度是 p 个的体系,如果我們認为状态 r 是由量子数 r_1, r_2, $\cdots$, r_p 所决定的,設状态的能量 $\epsilon_{r_1,r_2,\cdots,r_p}$ 彼此不同,則以上的公式仍可以直接过渡成多自由度体系的.

現在我們要去掉沒有两个状态它們的能量相等这一假設，进一步把我們的公式推广到退化体系．設有 ϖ_r 个状态有相同的能量 ϵ_r．我們把这些状态归为一組，称之为 ϖ_r 重退化的单个状态或称权重为 ϖ_r 的状态．如果我們将体系所受的約束給以适当的小改变，例如将外力場以小改变（給以微扰），一般說这 ϖ_r 个能級可能分裂开来，这时体系就成为非退化的了．于是以前的公式都可以直接应用，而 ϖ_r 个被分裂了的能級每一个都对应于配分函数 $\sum_r \theta^{\epsilon_r}$ 中的一項．我們再使微扰趋于零，則体系又回到原来的情形，ϖ_r 个状态又有了同样的能量 ϵ_r．現在配分函数 $\sum_r \theta^{\epsilon_r}$ 包含 ϖ_r 个相等的項，故配分函数可以改写成 $\sum_r \varpi_r e^{\epsilon_r}$，这里的求和是对各个退化状态的，或者說每个能級只加一次．

現在我們将結果重述一遍，同时現在的这些結果也是适合于退化体系的．設系集包含 N_A 个体系 A，N_B 个体系 B 等等．設体系 A 具有一系列能量是 $\epsilon_0, \epsilon_1, \cdots, \epsilon_r \cdots$ 和权重是 $\varpi_0, \varpi_1, \cdots, \varpi_r \cdots$ 的定态．体系 A 的配分函数是

$$f_A(z) = \varpi_0 z^{\epsilon_0} + \varpi_1 z^{\epsilon_1} + \cdots + \varpi_r z^{\epsilon_r} + \cdots. \tag{4.75}$$

将（4.67）推广于退化体系，則在能量为 ϵ_r 的状态上，体系 A 的平均数目 $\bar{n}_r$ 可直接写成

$$\bar{n}_r = N_A \varpi_r \theta^{\epsilon_r} / f_A(\theta). \tag{4.76}$$

由(4.67)可知，此退化状态上体系 A 的平均能量为

$$N_A \varpi_r \epsilon_r \theta^{\epsilon_r} / f_A(\theta).$$

将上面的表示式对所有的状态 r 求和，則得体系 A 的平均能量 $\bar{E}_A$:

$$\bar{E}_A = N_A \sum_r \varpi_r \epsilon_r \theta^{\epsilon_r} / f(\theta) = N_A \theta \frac{\partial \ln f_A(\theta)}{\partial \theta}. \tag{4.77}$$

对于其他种体系有完全类似的公式，并且它們所用的 θ 都是一样的．最后我們有必要的等式

$$\bar{E}_A + \bar{E}_B + \cdots = E.$$

假如給出了 E，便能决定統計温度 θ．反之，給出了温度 θ，由公式可以决定 E．

对于定域系我們定义有配分函数 $f(\theta)$．必須注意到，对于多自由度体系，体系的运动时常能够分成两个或多个相互无关的部分，在这种特殊情形下，配分函数是可以因式化的，其因子都是对应于某种运动的配分函数．所謂体系运动分成几个相互无关的部分，是指在薛定諤方程的哈密尔顿量中，沒有描述不同自由度的坐标的相乘积，所以，其本征能量是各个对应于不同自由度的，而由不同的量子数所决定的能量之和．这样，由配分函数的定义可以直接看出，在这种情况下，配分函数可以因式化

为几部分．例如对于双原子分子，如果它的振动和轉动的相互作用可忽略不計，則可以近似地把振动和轉动分开，而将配分函数因式化为轉动的和振动的两部分．对于一个自由分子，它的内部运动和轉动的确是与分子的平移运动相互无关．但是一般地說，只有气态系集中的体系才是自由分子，而气态系集的配容需要作为第二种类型計算．

4.8. 綫性諧振子

現在我們来考虑一些特殊体系的例子，目的是建立它們的配分函数．

以前我們曾經講过綫性諧振子；我們知道，它的本征函数 ψ_v 是由一个量子数 v 所表征的，量子数 v 可取下面的值：

$$v = 0, 1, 2, \cdots,$$

所对应的能量为

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu,$$

这里我們取静止于平衡点的能量为零．所以，配分函数为

$$f(\theta) = \sum_v \theta^{(v+\frac{1}{2})h\nu} = \theta^{\frac{1}{2}h\nu}(1 - \theta^{h\nu})^{-1}. \tag{4.78}$$

因此，按照(4.77)，我們得到以統計溫度 θ 表示的 N_A 个綫性諧振子的平均能量：

$$\bar{E}_A = N_A\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \ln \{\theta^{\frac{1}{2}h\nu}(1 - \theta^{h\nu})^{-1}\} = N_A \left\{\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{\theta^{-h\nu} - 1}\right\}.$$

单个振子的平均能量为

$$\frac{\bar{E}_A}{N_A} = \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{\theta^{-h\nu} - 1}. \tag{4.79}$$

假如我們将能量基点放在振子的零点能 $\frac{1}{2} h\nu$，那么，

$$\frac{\bar{E}_A}{N_A} = \frac{h\nu}{\theta^{-h\nu} - 1}. \tag{4.79a}$$

4.9. 二維及三維諧振子

我們先考虑一个二維各向异性諧振子，这就是說，在两相互垂直的方向上振子振动的自然頻率不同．取势能的极小点为原点及振子的主軸为 x 和 y，这样，經典能量方程为

$$\frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2)/m + \frac{1}{2}(2\pi\nu_x)^2 m x^2 + \frac{1}{2}(2\pi\nu_y)^2 m y^2 = \epsilon,$$

其中 p_x, p_y 是沿 x, y 軸的动量, ν_x, ν_y 是各与沿两个主軸的回复力常数有关的頻率, ϵ 是能量,它以原点能量为零. 对应的薛定諤方程为

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[\epsilon-\frac{1}{2}(2\pi\nu_x)^2mx^2-\frac{1}{2}(2\pi\nu_y)my^2\right]\psi=0.$$

分离方程的自变数, 得到自变数为 x 及 y 的方程, 这两个方程恰好是具有頻率为 ν_x 及 ν_y 的綫性諧振子方程. 因此,能級的形式为

$$\epsilon_{v_x,v_y}=\left(v_x+\frac{1}{2}\right)h\nu_x+\left(v_y+\frac{1}{2}\right)h\nu_y$$
$$(v_x=0,1,2,\cdots;\ v_y=0,1,2,\cdots). \tag{4.80}$$

所以配分函数为

$$f(\theta)=\sum_{v_x}\sum_{v_y}\theta^{\left(v_x+\frac{1}{2}\right)h\nu_x+\left(v_y+\frac{1}{2}\right)h\nu_y}=\sum_{v_x}\theta^{\left(v_x+\frac{1}{2}\right)h\nu_x}\sum_{v_y}\theta^{\left(v_y+\frac{1}{2}\right)h\nu_y}=$$
$$=\left[\frac{\theta^{\frac{1}{2}h\nu_x}}{1-\theta^{h\nu_x}}\right]\left[\frac{\theta^{\frac{1}{2}h\nu_y}}{1-\theta^{h\nu_y}}\right]. \tag{4.81}$$

分布于 N_A 个这样体系上的平均能量 $\bar{E}_A$ 为

$$\bar{E}_A=\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\ln f(\theta)=N_A\left\{\frac{1}{2}h\nu_x+\frac{h\nu_x}{\theta^{-h\nu_x}-1}+\frac{1}{2}h\nu_y+\frac{h\nu_y}{\theta^{-h\nu_y}-1}\right\}. \tag{4.82}$$

現在考虑二維各向同性諧振子,在 § 4.2 中我們已經指出,它的能态是$(v+1)h\nu$, $v=0,1,2,\cdots$, 其权重为 $v+1$. 因此,配分函数为

$$f(\theta)=\theta^{h\nu}+2\theta^{2h\nu}+3\theta^{3h\nu}+\cdots=\left[\frac{\theta^{\frac{1}{2}h\nu}}{1-\theta^{h\nu}}\right]^2. \tag{4.83}$$

分布在 N_A 个体系的能量为

$$\bar{E}_A=N_A\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\ln f(\theta)=2N_A\left\{\frac{1}{2}h\nu+\frac{h\nu}{\theta^{-h\nu}-1}\right\}. \tag{4.84}$$

这些公式可以由(4.81)及(4.82)中令 $\nu_x=\nu_y=\nu$ 而得到.

同样,对于三維各向同性諧振子可以証明能級是$\left(v+\frac{3}{2}h\nu\right)$, $v=0,1,2,\cdots$, 其权重为 $\frac{1}{2}(v+1)(v+2)$. 所以配分函数为

$$f(\theta)=\sum_{v=0}^{\infty}\frac{1}{2}(v+1)(v+2)\theta^{\left(v+\frac{3}{2}h\nu\right)}=\left\{\frac{\theta^{\frac{1}{2}h\nu}}{1-\theta^{h\nu}}\right\}^3. \tag{4.85}$$

N_A 个体系的平均能量 $\bar{E}_A$ 是

$$\bar{E}_A=N_A\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\ln f(\theta)=3N_A\left\{\frac{1}{2}h\nu+\frac{h\nu}{\theta^{h\nu}-1}\right\}, \tag{4.86}$$

正如我們所想象的,它恰好是綫性諧振子平均能量的三倍.

4.10. 沒有軸自旋的刚性轉子

在§4.2以及在第二章中曾經指出,沒有軸自旋的刚性轉子的能級为

$$\epsilon_j = j(j+1)h^2/8\pi^2 A, \qquad j = 0, 1, 2\cdots,$$

其中 A 是横向轉动慣量. 状态 j 的权重是 $(2j+1)$. 因此配分函数为

$$f(\theta) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)\theta^{j(j+1)h^2/8\pi^2 A}. \tag{4.87}$$

作代换

$$\tau = \frac{h^2}{8\pi^2 A} \ln \frac{1}{\theta}, \tag{4.88}$$

则

$$f(\theta) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\tau}. \tag{4.89}$$

首先,我們对于 $\tau \ll 1$ 的情形作近似計算(这是常遇到的情形). 由于 $\tau \ll 1$, 故指数因子随 j 值的变化很慢,因而求和可以用积分近似. 利用变换

$$j(j+1)\tau = \xi, \qquad (2j+1)\tau\, dj = d\xi,$$

我們得

$$f(\theta) \cong \int_0^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\tau}\, dj = \frac{1}{\tau}\int_0^{\infty} e^{-\xi}\, d\xi = \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi^2 A}{h^2 \ln(1/\theta)}. \tag{4.90}$$

如果要得到更准确的配分函数的計算,我們可以用欧拉-麦克劳林展开式. 欧拉-麦克劳林展开式表述如下: 設 $F(x)$ 对 $a \leqslant x \leqslant r\omega$ 中所有的 x 值是解析的,于是[1]

$$\begin{aligned}\int_a^{a+r\omega} F(x)\,dx = {} & \omega\left\{\frac{1}{2}F(a) + F(a+\omega) + F(a+2\omega) + \cdots + \frac{1}{2}F(a+r\omega)\right\} + \\ & + \sum_{m=1}^{n-1} \frac{(-1)^m B_m \omega^{2m}}{(2m)!}\cdot\{F^{(2m-1)}(a+r\omega) - F^{(2m-1)}(a)\} + \\ & + \frac{\omega^{2n+1}}{2n!}\int_0^1 \phi_{2n}(t)\left\{\sum_{m=0}^{r-1} F^{2n}(a+m\omega+\omega t)\right\}dt,\end{aligned} \tag{4.91}$$

其中 B_m 是第 m 个柏努利(Bernoulli)数, $\phi_{2n}(t)$ 是 $2n$ 級的柏努利多項式. 将这个展开式应用于(4.89),現在

$$F(x) = 2(x+1)e^{-x(x+1)\tau}, \ \omega = 1, \text{ 而 } r \to \infty, \text{ 令 } n \to \infty,$$

那么,

1) 可参閱斯米尔諾夫,"高等数学教程",高等教育出版社,第三卷,第二分册第76节,公式(175).

$$f(\theta)=\sum_{j=1}^{\infty}(2j+1)e^{-j(j+1)\tau}\cong$$

$$\cong\int_0^{\infty}(2x+1)e^{-x(x+1)\tau}dx+\frac{1}{2}+\sum_{m=1}^{\infty}\frac{(-1)^m B_m}{(2m)!}\left\{\frac{\partial^{2m-1}}{\partial x^{2m-1}}[(2x+1)e^{-x(x+1)\tau}]\right\}_{x=0}.$$

已知 $B_1=\frac{1}{6}$, $B_2=\frac{1}{30}$, $B_3=\frac{1}{42}$, $B_4=\frac{1}{30}$, $B_5=\frac{5}{66}$, $\cdots$, 所以

$$f(\theta)\cong\frac{1}{\tau}+\frac{1}{2}-\frac{1}{12}(2-\tau)+\frac{1}{24\times 30}(-12\tau+\cdots)+\cdots\cong$$

$$\cong\frac{1}{\tau}\left[1+\frac{1}{3}\tau+\frac{1}{15}\tau^2+\cdots\right]. \tag{4.92}$$

这个結果首先由繆尔霍兰（Mulholland）[1] 用了很复杂的分析而得到的；他的辛勤計算确立了这个展开式的漸近性质，我們的計算虽然簡单，但沒有証明这一点. 在第五章中討論双原子分子时还要用到这一公式.

4.11. 有繞軸自旋的刚性轉子（对称陀螺）

設 A 是横向轉动慣量，C 是軸向轉动慣量，它的能量的可能值在 §2.17 中已給出，它們是

$$\epsilon_{j,\lambda,m}=\frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{j(j+1)}{A}+\lambda^2\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{A}\right)\right\},$$

此处

$$j=0,1,2,\cdots,\begin{cases}\lambda=-j,-j+1,\cdots,-1,0,1,\cdots,j-1,j,\\ m=-j,-j+1,\cdots,-1,0,1,\cdots,j-1,j.\end{cases}$$

因为体系有三个自由度，故有三个量子数 j,λ,m，但是由于空間退化，事实上只需要其中的两个量子数 j 及 λ 就完全决定了能量值. 因此，我們可将 $\epsilon_{j,\lambda,m}$ 中的下标 m 略去而将这具有不同 m 值的 $2j+1$ 个状态归結成一个权重为 $2j+1$ 的退化状态. 如此則配分函数为

$$f(\theta)=\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{\lambda=-j}^{j}(2j+1)e^{-j(j+1)\tau-\lambda^2\tau'}, \tag{4.93}$$

此处

$$\tau=\frac{h^2}{8\pi^2 A}\ln\frac{1}{\theta},\qquad \tau'=\frac{h^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{A}\right)\ln\frac{1}{\theta}. \tag{4.94}$$

如果不采用近似方法，(4.93) 并不能够化簡. 但是在具体应用上，我們常常遇到

---

1) Mulholland, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **24** (1928), 280.

$\tau \ll 1$, $\tau' \ll 1$ 的情况. 那么, 可应用积分代替求和, 而又用分部积分得到近似式如下:

$$f(\theta) \cong \int_0^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\tau}\,dj \int_{-j}^{j} e^{-\lambda^2\tau'}\,d\lambda = \frac{2}{\tau}\int_0^{\infty} e^{-j(j+1)\tau - j^2\tau'}\,dj.$$

因为 τ 和 τ' 很小,所以积分的主要貢献来自 j 的一段很长的区間, 也就是 j 比較大, 这样, 使得在被积函数敏感的区間中較大的一段里, $j(j+1)$ 可以用 j^2 代替. 故上式可近似写为

$$f(\theta) \cong \frac{2}{\tau}\int_0^{\infty} e^{-j^2(\tau+\tau')}\,dj = \frac{\sqrt{\pi}}{\tau(\tau+\tau')^{1/2}} = 8\pi^2\left\{\frac{2\pi A}{h^2 \ln(1/\theta)}\right\}\left\{\frac{2\pi C}{h^2\ln(1/\theta)}\right\}^{1/2}. \tag{4.95}$$

对于完全对称的轉动体, $C = A$, 因而 τ' 等于零. 此时能量不但与 m 无关, 而且也与 λ 无关,故退化程度增加了. 在此情形下,

$$f(\theta) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)^2 e^{-j(j+1)\tau}.$$

当 $\tau \ll 1$ 时,我們可以用积分代替求和而得到近似公式

$$f(\theta) \cong \int_0^{\infty} (2j+1)^2 e^{-j(j+1)\tau}\,dj \sim \int_0^{\infty} 4j^2 e^{-j^2\tau}\,dj =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{\tau^{3/2}} = 8\pi^2\left\{\frac{2\pi A}{h^2\ln(1/\theta)}\right\}^{3/2}. \tag{4.96}$$

4.12. 两組非定域系組成的系集

对于第二类系集,如果它的配容一定要如 § 4.3 中所述的方法計算,那么,系集平衡态的計算就需要采用新的方法. 为了簡单起見, 如果所考慮的系集包含两組非定域系 A 和 B, 其数目各为 N_A 和 N_B, 体系 A 和 B 各有一系列的状态,我們先假設它們都是非退化的, 其能量各为 $\epsilon_0, \epsilon_1, \cdots, \epsilon_r, \cdots$ 和 $\eta_0, \eta_1, \cdots \eta_s, \cdots$, 而且均可表为适当能量单位的整数倍. 在这些状态上, 体系的数目仍用 $n_0, n_1, \cdots, n_r, \cdots$ 及 $n_0', n_1', \cdots, n_s', \cdots$ 表示. 此組数目完全地代表了系集的一个統計状态. 現在系集的本征函数对于給定的一組体系中的各个体系是对称的或者是反对称的, 这两种情形必須区别对待.

(i) 系集的本征函数对給定的一組体系是对称的. 我們說, 这种体系所組成的系集遵守玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein) 統計.

由 § 4.3 可知,对于 n_r, n_s' 的每一組正整数 (或零) 值, 只有一个本征函数与之对应. 因此,总配容数 C 等于能滿足于必要等式

$$\sum_r n_r = N_A,\quad \sum_s n_s' = N_B,\quad \sum_r \epsilon_r n_r + \sum_s \eta_s n_s' = E$$

的 n_r, n_s' 正整数(或零)的組数. 現在我們将指出: 双連乘积

$$\Pi_r(1 + xz^{\epsilon_r} + x^2z^{2\epsilon_r} + \cdots)\,\Pi_s(1 + yz^{\eta_s} + y^2z^{2\eta_s} + \cdots) =$$
$$= \Pi_r(1 - xz^{\epsilon_r})^{-1}\,\Pi_s(1 - yz^{\eta_s})^{-1} \tag{4.97}$$

对 x, y, z 作冪級数展开,展开式中的 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 項的系数就是 C. 考虑展开式中与体系 A 的第 r 个狀态相应的因子. 为此, 在作乘积时, 我們必須选取形式为 $x^{n_r}z^{n_r\epsilon_r}$ 的一項. 乘积 $\Pi_r(\quad)$ 的展开式的代表項是 $x^{\sum_r n_r}z^{\sum_r n_r\epsilon_r}$, 其中 n_r 可以取任何正整数 (或零). 另一乘积 $\Pi_s(\quad)$ 的展开式的代表項是 $y^{\sum_s n_s'}z^{\sum_s n_s'\eta_s}$, n_s' 可取任何正整数(或零). 因此,全部表示式的展开式的普遍項是 $x^{\sum_r n_r}y^{\sum_s n_s'}z^{\sum_r n_r\epsilon_r+\sum_s n_s'\eta_s}$, 其中 n_r, n_s' 可独立地取任何正整数(或零). 假如我們在展开式中选取 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 項,那么, n_r, n_s' 恰好只能取满足于必要等式的那些值,因此这一項的系数是 C.

可以看到, x 和 y 所起的作用与 z 所起的作用是相似的. 变量 x 选取滿足于給出正确 N_A 值这一配容限制条件的那些項, 变量 y 选取滿足于給出正确 N_B 值这一条件的那些項. 这种限制条件对于定域系是被自动滿足的. 变量 z 与对于定域系一样,选取滿足于給出正确 E 值的那些項.

在 (4.97) 中我們感兴趣的一項是 $Cx^{N_A}y^{N_B}z^E$, 我們把这一項看作是 C 个相等的項 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 之和, 每一項对应一个配容. 考虑其中的某一个配容, 如果在这个配容中能量为 ϵ_t 的 A 体系共有 n_t 个, 那么, 这个配容所对应的那一項 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 中包含因子 $x^{n_t}z^{n_t\epsilon_t}$; 而且下标 t 的因子也只有这一个. 如果我們用 $n_tx^{n_t}z^{n_t\epsilon_t}$ 代替因子 $x^{n_t}z^{n_t\epsilon_t}$, 并且对于其他的配容也作同样的代替,那么, $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 的系数就由 $\sum 1$ 变为 $\sum n_t$ 了; 此处求和号是对 C 个配容求和. 由(4.1)式可知,这样作就相当于把 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 的系数由 C 变成 $C\bar{n}_t$. 我們知道,

$$0\cdot 1 + 1\cdot xz^{\epsilon_t} + 2\cdot x^2z^{2\epsilon_t} + 3\cdot x^3z^{3\epsilon_t} + \cdots = xz^{\epsilon_t}(1 - xz^{\epsilon_t})^{-2}.$$

因此, 如果在 (4.97) 中我們用 $\sum_{n_t} n_t x^{n_t}z^{n_t\epsilon_t}$ 代替 $\sum_{n_t} x^{n_t}z^{n_t\epsilon_t}$, 或者說, 用 $n_tx^{n_t}z^{n_t\epsilon_t}$ 代替各个 $x^{n_t}z^{n_t\epsilon_t}$, 我們得到

$$xz^{\epsilon_t}(1 - xz^{\epsilon_t})^{-2}\prod_{r\neq t}(1 - xz^{\epsilon_r})^{-1}\,\Pi_s(1 - yz^{\eta_s})^{-1},$$

或者写为

$$xz^{\epsilon_t}(1 - xz^{\epsilon_t})^{-1}\,\Pi_r(1 - xz^{\epsilon_r})^{-1}\,\Pi_s(1 - yz^{\eta_s})^{-1}. \tag{4.98}$$

由以上所述可知, $C\bar{n}_t$ 正好是(4.98)的展开式中 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 項的系数.

(ii) 系集的本征函数对給定的一組体系是反对称的. 我們說, 这样的体系組成

的系集遵守费米-狄拉克（Fermi-Dirac）統計.

对于这种系集，对应于 n_r，n'_s 的每一組被允許的值，仍然是只有一个本征函数，但 n_r，n'_s 的值仅可以取 0 或 1，因为泡利不相容原理的限制不允許有大于 1 的值。因此，配容数 C 等于 n_r，n'_s 值的組数，而 n_r，n'_s 必須滿足(4.39)，(4.40)及(4.41)并且只可能是 0 或 1．与对于玻色-爱因斯坦統計中所作的說明同样道理，可以指出配容数 C 等于双連乘积

$$\Pi_r(1 + xz^{\epsilon_r})\,\Pi_s(1 + yz^{\eta_s}) \tag{4.99}$$

的展开式中 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 項的系数．同样，我們将(4.99)中具有下标 t 的項 $x^{n_t}z^{n_t\epsilon_t}$ 用 $n_t x^{n_t}z^{n_t\epsilon_t}$ 代替，那么，它的展开式中 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 的系数就是 $C\bar{n}_t$．只不过现在 n_t 只可能是 0 或 1．因此，(4.99)中的下标 t 的因子 $(1 + xz^{\epsilon_t})$ 現在应当用 xz^{ϵ_t} 代替．这就相当于用

$$xz^{\epsilon_t}(1 + xz^{\epsilon_t})^{-1}$$

去乘公式(4.99)．因此，我們看到，在

$$xz^{\epsilon_t}(1 + xz^{\epsilon_t})^{-1}\Pi_r(1 + xz^{\epsilon_r})\Pi_s(1 + yz^{\eta_s}) \tag{4.100}$$

的展开式中，$x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 的系数就是 $C\bar{n}_t$.

我們注意到，对于玻色-爱因斯坦統計的公式(4.97)，(4.98)与对于費米-狄拉克統計的公式(4.99)，(4.100)，两者只有符号上的差别．因此，我們可以将两种統計的公式合并在一个共同的形式下进行討論，同时我們也容許系集中的两組体系可以遵守不同的統計法．这样，我們得到一个有普遍意义的結果，即配容数 C 等于在

$$\Pi_r(1 \pm xz^{\epsilon_r})^{\pm 1}\,\Pi_s(1 \pm yz^{\eta_s})^{\pm 1} \tag{4.101}$$

的展开式中 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 的系数．在这里，在第一个乘积号下取"+"或者"−"要視体系 A 是否遵守玻色-爱因斯坦統計或是費米-狄拉克統計而定，同样，在第二个乘积号下的符号的选取要視体系 B 的性質而定．另一个結果是，如果体系 A 处于状态 t 的平均数目是 $\bar{n}_t$，那么，$C\bar{n}_t$ 等于在

$$xz^{\epsilon_t}(1 \pm xz^{\epsilon_t})^{-1}\,\Pi_r(1 \pm xz^{\epsilon_r})^{\pm 1}\,\Pi_s(1 \pm yz^{\eta_s})^{\pm 1} \tag{4.102}$$

的展开式中的 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 項的系数.

在下节里，我們将处理計算这些系数的純数学問題.

4.13. 数学推导

我們知道，C 是(4.101)的展开式中 $x^{N_A}y^{N_B}z^E$ 項的系数．如同对单变数一样，应用三次柯西定理，我們得

$$C = \frac{1}{(2\pi i)^3}\iiint \frac{dx\,dy\,dz}{x^{N_A+1}y^{N_B+1}z^{E+1}}\Pi_r(1 \pm xz^{\epsilon_r})^{\pm 1}\Pi_s(1 \pm yz^{\epsilon_r})^{\pm 1}. \qquad (4.103)$$

同样，由(4.102)，得

$$C\bar{n}_t = \frac{1}{(2\pi i)^3}\iiint \frac{dx\,dy\,dz}{x^{N_A+1}y^{N_B+1}z^{E+1}}\{xz^{\epsilon_t}(1 \pm xz^{\epsilon_t})^{-1}\}\Pi_r(1 \pm xz^{\epsilon_r})^{\pm 1}\Pi_s(1 \pm yz^{\eta_s})^{\pm 1}. \qquad (4.104)$$

(4.104)的被积函数只比(4.103)的被积函数多一个因子

$$\frac{xz^{\epsilon_t}}{1 \pm xz^{\epsilon_t}} = \frac{1}{(xz^{\epsilon_t})^{-1} \pm 1}. \qquad (4.105)$$

可以証明，(4.103)的积分号下乘在 $dx\,dy\,dz/xyz$ 上的因子

$$\Pi_r(1 \pm xz^{\epsilon_r})^{\pm 1}\Pi_s(1 \pm yz^{\eta_s})^{\pm 1}/x^{N_A}y^{N_B}z^E$$

是一个主导因子，它决定了(4.103)及(4.104)中被积函数的全部行为，对于附加有如同 $\{(xz^{\epsilon_t})^{-1} \pm 1\}^{-1}$ 的因子类似的积分中，被积函数的行为亦由此因子所决定。当变量 x, y, z 取实数值时，这个起主导作用的因子在 $\lambda_A, \lambda_B, \theta$ 点有唯一的极小值。选取积分迴路使过此点，那么，在这个迴路上，被积函数在这点有单一的、起主导作用的极大值，在这一点的邻域中，被积函数給出了积分的全部有效值。这样的点称之为鞍点。如果我們用 $\lambda_A, \lambda_B, \theta$ 值代入(4.105)或其他与这个相类的附加因子的 x, y, z 中，那么，我們可以把这因子提到积分号外面。因此，用(4.103)除(4.104)，得

$$\bar{n}_t = \frac{\lambda_A\theta^{\epsilon_t}}{1 \pm \lambda_A\theta^{\epsilon_t}} = \frac{1}{\lambda_A^{-1}\theta^{-\epsilon_t} \pm 1}. \qquad (4.106)$$

按照定义，$\lambda_A, \lambda_B, \theta$ 是被积函数中的主导因子的駐点，所以此因子对 x、y 及 z 的偏微商在 $\lambda_A, \lambda_B, \theta$ 点均应等于零。由此我們得到确定 $\lambda_A, \lambda_B, \theta$ 的方程

$$\Sigma_r \frac{\lambda_A\theta^{\epsilon_r}}{1 \pm \lambda_A\theta^{\epsilon_r}} = N_A, \qquad (4.107)$$

$$\Sigma_s \frac{\lambda_B\theta^{\eta_s}}{1 \pm \lambda_B\theta^{\eta_s}} = N_B, \qquad (4.108)$$

$$\Sigma_r \frac{\epsilon_r\lambda_A\theta^{\epsilon_r}}{1 \pm \lambda_A\theta^{\epsilon_r}} + \Sigma_s \frac{\eta_s\lambda_B\theta^{\eta_s}}{1 \pm \lambda_B\theta^{\eta_s}} = E. \qquad (4.109)$$

由(4.106)到(4.109)各式，我們得知下面的必要等式

$$\Sigma_r\bar{n}_r = N_A,$$

$$\Sigma_s\bar{n}'_s = N_B,$$

$$\Sigma_r\bar{n}_r\epsilon_r + \Sigma_s\bar{n}'_s\eta_s = E$$

是自动被滿足了。

4.14. 結果之摘要

我們将上节粗略推导所得之結果概括叙述如下，同时我們也取消掉系集只包含两組体系这一限制．設系集包含 N_A 个体系 A，N_B 个体系 B 等等．在能量为 ϵ_r 的非退化状态 r 中，体系 A 的平均数目 $\bar{n}_r$ 为

$$\bar{n}_r = \frac{\lambda_A\theta^{\epsilon_r}}{1 \pm \lambda_A\theta^{\epsilon_r}} = \frac{1}{\lambda_A^{-1}\theta^{-\epsilon_r} \pm 1}, \tag{4.110}$$

这个公式也可以写成

$$\bar{n}_r = \lambda_A \frac{\partial}{\partial\lambda_A} \ln(1 \pm \lambda_A\theta^{\epsilon_r})^{\pm 1}, \tag{4.111}$$

其中"+"或"−"的选取是按系集的本征函数对于体系 A 是反对称的或是对称的而定．$\lambda_A, \lambda_B, \cdots$ 是参数，每一种体系 $A, B, \cdots$ 有一个这样的参数，但在公式中，例如在(4.110)中，对于体系 A 的各个不同的状态 r 有相同的参数 λ_A．$\lambda_A, \lambda_B, \cdots$ 由必要等式所确定，例如 λ_A 由

$$\sum_r \frac{\lambda_A\theta^{\epsilon_r}}{1 + \lambda_A\theta^{\epsilon_r}} = \sum_r \bar{n}_r = N_A \tag{4.112}$$

所确定．

N_A 个体系 A 的平均能量 $\bar{E}_A$ 为

$$\bar{E}_A = \sum_r \bar{n}_r\epsilon_r = \sum_r \frac{\epsilon_r\lambda_A\theta^{\epsilon_r}}{1 \pm \lambda_A\theta^{\epsilon_r}} = \theta\frac{\partial}{\partial\theta}\sum_r \ln(1 \pm \lambda_A\theta^{\epsilon_r})^{\pm 1}. \tag{4.113}$$

最后我們指出，θ 这个参数不但对于一种体系的所有各个状态 r 有相同的值，而且对于各种不同类型的体系 $A, B, \cdots$ 有相同的值．当給了 E 值之后，由必要等式

$$E = \bar{E}_A + \bar{E}_B + \cdots \tag{4.114}$$

可以求出 θ，但也可以認为是給了 θ 就确定了 E．按 § 4.6 所述的道理，我們可以把 θ 看作溫度，它是用我們所謂的統計溫标作測量的．以后，我們将簡单地証明，統計溫度 θ 和以开尔文溫标作測量的溫度 T 之間的关系为

$$\theta = e^{-1/kT},$$

此处 k 是普适常数．

4.15. 退化体系

我們已經看到，非定域系系集的平衡性质只依賴于对应于各組体系形式如 $\ln(1 \pm \lambda_A\theta^{\epsilon_r})^{\pm 1}$ 的各个函数．因此，要想把以上的結果推广于退化体系是很簡单的，

只要我們容許 ϖ_r 个状态可以有相同的能量就成了. 現在設体系 A 具有退化状态,它們的能量各为 $\epsilon_0, \epsilon_1, \cdots, \epsilon_r, \cdots$, 权重各为 $\varpi_0, \varpi_1, \cdots, \varpi_r, \cdots$, 那么,在退化状态 r 上,体系 A 的平均数目是

$$\bar{n}_r = \varpi_r \lambda_A \frac{\partial}{\partial \lambda_A} \ln (1 \pm \lambda_A \theta^{\epsilon_r})^{\pm 1} = \frac{\varpi_r}{\lambda_A^{-1} \theta^{-\epsilon_r} \pm 1}. \tag{4.115}$$

状态 r 上体系 A 的平均能量是

$$\varpi_r \epsilon_r \lambda_A \frac{\partial}{\partial \lambda_A} \ln (1 \pm \lambda_A \theta^{\epsilon_r})^{\pm 1} = \varpi_r \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \ln (1 \pm \lambda_A \theta^{\epsilon_r})^{\pm 1}. \tag{4.116}$$

全体体系 A 的平均能量是

$$\bar{E}_A = \sum_r \bar{n}_r \epsilon_r = \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_r \varpi_r \ln(1 \pm \lambda_A \theta^{\epsilon_r})^{\pm 1} = \sum_r \frac{\varpi_r \epsilon_r}{(\lambda_A \theta^{\epsilon_r})^{-1} \pm 1}. \tag{4.117}$$

λ_A 和 θ 的值由下面必要等式决定:

$$\sum_r \bar{n}_r = \sum_r \frac{\varpi_r}{\lambda_A^{-1} \theta^{-\epsilon_r} \pm 1} = N_A, \tag{4.118}$$

$$E = \bar{E}_A + \bar{E}_B + \cdots.$$

4.16. 經典統計力学

在非定域系系集中,各体系是可以自由地在一共同的包壳中运动的,而体系在其可能状態上的平均分布由(4.115)式决定. 如果对于所有的 ϵ_r, 下面的条件

$$\lambda_A \ll \theta^{-\epsilon_r} \tag{4.119}$$

都是对的,那么,我們可以将(4.115)式中的对数函数展开; 取展开式的第一項而得近似式:

$$\ln (1 \pm \lambda_A \theta^{\epsilon_r})^{\pm 1} \cong \lambda_A \theta^{\epsilon_r}.$$

我們看到,在这种情形下,費米-狄拉克統計与玻色-愛因斯坦統計的分布律的形式是一样的. 应用(4.119),(4.115)簡化为

$$\bar{n}_r = \lambda_A \varpi_r \theta^{\epsilon_r}.$$

我們仍然要有必要等式

$$N_A = \sum_r \bar{n}_r = \lambda_A \sum_r \varpi_r \theta^{\epsilon_r} = \lambda_A f(\theta), \tag{4.120}$$

此处 $f(\theta)$ 就是在 § 4.4 中定义的配分函数. 从以上两式中消去 λ_A, 我們得到

$$\bar{n}_r = N_A \varpi_r \theta^{\epsilon_r} / \sum_r \varpi_r \theta^{\epsilon_r} = N_A \varpi_r \theta^{\epsilon_r} / f(\theta),$$

这与定域系系集的分布律(4.67)是一样的.

現在我們已經得到了一个很重要的結果,即当(4.119)式被滿足时, 費米-狄拉克

統計、玻色-爱因斯坦統計及定域系統計，三者有同一的分布律．在这个情况之下，我們不再需要区分这三种統計，而我們只說，系集是遵守經典統計的．

在目前，我們还不能指出在什么情况下条件(4.119)可以得到滿足．不过，当 θ 与 T 的关系建立之后，我們能够指出，对于一般的分子或原子組成的气态系集而言，当温度不是很低的时候($T \ll 1°$)，在一般温度之下，这个条件都是滿足的；但是金属中的"自由"电子組成的系集却不在此例．因此为了簡单起見，除了对于金属中的自由电子，我們将一律采用經典統計，但是首先应当指出的是，这三种統計所导出的热力学定律是一样的．

現在我們先簡单地、但不太严謹地討論(4.119)式得到滿足的条件．我們知道，一个状态上有一个以上的体系这样的配容对于玻色-爱因斯坦統計是有可能出現的，但是，如果体系 A 的总数比能量不太高的可能状态数小得多(究竟如何才算不太高，以后将有詳細的分析)，則这样的配容与每个状态上的体系数只是一个或者一个沒有的配容相比是要少得多了．我們知道，費米-狄拉克統計与玻色-爱因斯坦統計的差別就在于前者不許在一个状态上存在两个或两个以上的体系，而在玻色-爱因斯坦統計中这种配容是允許的，但如果这种配容很少而可以忽略不計时，两种統計的差別当然也就不显著了．因此，条件(4.119)是否能滿足，主要看体系的数目比能量不太高的状态数目是否小得多；下面我們将更具体地看到，这条件如何得到滿足．

4.17. 無結构質点在盒子中的运动

在§2.7中，我們已經討論过无結构質点的自由运动，它的本征函数由(2.65)及(2.66)式給出．現在我們假設質点限制于一个方盒子中运动，盒子的相互垂直的三个边各平行于 x, y 及 z 軸，每边长各为 a, b 及 c，它的一个角处于 x_0, y_0, z_0 点．这时波函数 X, Y, Z 一定要滿足一定的边界条件，即当 $x = x_0$, $y = y_0$, $z = z_0$ 及当 $x - x_0 = a$, $y - y_0 = b$, $z - z_0 = c$，波函数要等于零．将此边界条件代入(2.66)中，我們得到

$$\frac{2\pi}{h}\sqrt{2ME_x}a = l\pi,$$

$$\frac{2\pi}{h}\sqrt{2ME_y}b = m\pi,$$

$$\frac{2\pi}{h}\sqrt{2ME_z}c = n\pi,$$

其中 l, m, n 是量子数，可以取任何正整数(零除外)．M 为質点的質量．因此，对于

給定的 l, m, n, 状态的能量为

$$\epsilon_{l,m,n} = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8M}\left(\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2}\right). \tag{4.121}$$

这些状态都是非退化的. 我們現在先假設对于所有的 ϵ_r, 下列条件

$$\lambda \ll \theta^{-\epsilon_r}$$

都能滿足, 那么, 我們就可以用經典的統計. 因此, 現在我們需要計算配分函数

$$f(\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \theta^{\frac{h^2}{8M}\left(\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2}\right)}. \tag{4.122}$$

又假設

$$\left.\begin{aligned} h^2 \ln(1/\theta)/8Ma^2 \ll 1, \\ h^2 \ln(1/\theta)/8Mb^2 \ll 1, \\ h^2 \ln(1/\theta)/8Mc^2 \ll 1, \end{aligned}\right\} \tag{4.123}$$

这也就是說, 能級間隔要比 $1/\ln(1/\theta)$ 小 (应用 θ 与 T 的关系得知, 这相当于能級間隔比 kT 要小). 由 (4.123) 我們看到, (4.122) 中的求和实际上是可以用积分来代替的, 这样, 我們得到

$$\begin{aligned} f(\theta) &\cong \int_0^{\infty} \theta^{h^2l^2/8Ma^2}\, dl \int_0^{\infty} \theta^{h^2m^2/8Mb^2}\, dm \int_0^{\infty} \theta^{h^2n^2/8Mc^2}\, dn = \\ &= \int_0^{\infty} e^{-[h^2\ln(1/\theta)/8Ma^2]l^2}\, dl \int_0^{\infty} e^{-[h^2\ln(1/\theta)/8Mb^2]m^2}\, dm \int_0^{\infty} e^{-[h^2\ln(1/\theta)/8Mc^2]n^2}\, dn = \\ &= \left\{\frac{8Ma^2}{h^2\ln(1/\theta)} \frac{\pi}{4}\right\}^{\frac{1}{2}} \left\{\frac{8Mb^2}{h^2\ln(1/\theta)} \frac{\pi}{4}\right\}^{\frac{1}{2}} \left\{\frac{8Mc^2}{h^2\ln(1/\theta)} \frac{\pi}{4}\right\}^{\frac{1}{2}} = \\ &= \left\{\frac{2\pi M}{h^2\ln(1/\theta)}\right\}^{3/2} abc = \left\{\frac{2\pi M}{h^2\ln(1/\theta)}\right\}^{3/2} V, \end{aligned}$$

这里 V 是盒子的体积. 将 θ 与 T 的关系代入, 那么, 上式变为

$$f(\theta) = \frac{(2\pi MkT)^{3/2}V}{h^3}, \tag{4.124}$$

由 (4.120) 式, 我們得到

$$\lambda = \frac{N}{f(\theta)} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi MkT)^{3/2}}. \tag{4.125}$$

現在我們应当来驗証 (4.119) 与 (4.123) 是否滿足. 将 $\theta = e^{-1/kT}$ 代入 (4.123) 左方, 并代入实际数值 $k = 1.38 \times 10^{-16}$ 尔格/度, $h = 6.63 \times 10^{-27}$ 尔格·秒, 令 M 为氫原子質量, $M = 1.67 \times 10^{-24}$ 克, 我們得

$$h^2\ln(1/\theta)/8Ma^2 = h^2/8Ma^2kT = 2.36 \times 10^{-14}/a^2T.$$

当温度为 0.001°K，对每边长 10^{-3} 厘米的盒子中的氦原子来說，

$$h^2\ln(1/\theta)/8Ma^2 = 2.36 \times 10^{-5}.$$

由此可知，这是滿足条件(4.123)的．对于更重的質点、更高的温度、更大的容积的情形，(4.123)显然更能得到滿足．即使是对于更輕的質点，如电子，在平常的情形下，条件也可以滿足．現在我們来驗証(4.119)：

$$\lambda \ll e^{\epsilon_r/kT} \qquad (\text{对所有的 } \epsilon_r).$$

因为 kT 及所有的 ϵ_r 都是正的，所以如果我們能够指出

$$\lambda \ll 1,$$

那么，上述不等式自然是滿足的．或者按照(4.125)，我們可以来驗証

$$\frac{N}{V}\frac{h^3}{(2\pi MkT)^{3/2}} \ll 1.$$

我們将 k，h 的数值代入，并令 M 为氦原子的質量，那么这个条件变作

$$5.2 \times 10^{-21}\frac{N}{V}\frac{1}{T^{3/2}} \ll 1.$$

在标准大气压力和温度下，普通气体的分子密度 $N/V = 2.7 \times 10^{19}$ 个/立方厘米．如果在 $T = 9°$K 保持同样的浓度，那么，上式左方得 0.005，这就很好地滿足了(4.119)式．对于更重一些的質点，更高的温度或更小的浓度，λ 自然会比 1 更小．因此，对于实际的气体，我們可以假設 λ 很小，从而可以使用經典統計．在我們以后的研究中，唯一的例外是浓度相当大的电子系集，象金属中的自由电子（它的密度大約为每原子有一个自由电子）．因为电子的質量太小了，以致对这种系集，即使温度高达 2000°K 时，仍然 $\lambda \gg 1$．所以这一节的公式是不能用于这种情形的．

在第五章中，我們将再一次討論到本节中所討論的这种系集，并且由我們所更为熟悉的观点出发．

4.18. 系集的外作用力

除了以上关于分布律的公式之外，我們需要再考虑另外一个公式，这就是系集或者系集中的一組体系作用于确定系集几何变数的外界物体上的力的平均值公式．最重要的一个例子就是关于气体的压力公式．

我們設系集中的体系的状态（或是系集的状态）是由薛定諤方程解出的，而薛定諤方程的势能項包含形容外界物体的参数 x_1，x_2，$\cdots$．所以，体系的可能状态的能量 ϵ_r 必定是 $x_1, x_2, \cdots$ 的函数．但是权重 ϖ_r 却是一些常数，因为对于一个給定能量

值与参数 $x_1, x_2, \cdots$ 的方程，ϖ_r 只能是独立解的个数．ϖ_r 最多只对某几个 x 发生不連續的变化，而且，如果势能是 x 的連續函数，則根本不可能有这样的变化．

可以注意到，这里我們要把研究对象分成两部分，一部分是我們所感兴趣的系集，其余部分作为外界物体．在討論外部作用力时，外界物体也有很重要的地位．当然，取哪一部分作为系集可以由我們根据具体情况来选择．系集与任何一个产生外力場的物体也可以組成一个量子系統，并且，如果沒有扰动，系統的能量一定是守恆的．取一确定这物体位置的适当的参数 x，給 x 以一改变量 dx，而在改变时，使原来系集中的体系仍然保持于原来的状态 r 上，这样，能量一定守恆．在改变之后，状态的能量有一增量 $d\epsilon_r$，因为系統的能量是守恆的，所以我們說体系对外界物体作了 $-d\epsilon_r$ 的功．或者更恰当地說，体系給外界物体一广义力分量 X_r，使得对于一个不改变体系原始状态 r 的无穷小位移(可逆位移)所作的功是 $X_r\,dx$，而

$$X_r = -\partial\epsilon_r/\partial x. \tag{4.126}$$

因此，对于系集的任意一个状态，由其中的一組体系給出的总的广义力 X 为

$$X = -\sum_r n_r \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x}, \tag{4.127}$$

这里 X 的方向是指向 x 的正向．对于其他状态及其他的参数，有同样的公式．在系集的平衡状态下，力的平均值为

$$\bar{X} = -\sum_r \bar{n}_r \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x}. \tag{4.128}$$

将(4.115)中的 $\bar{n}_r$ 代入上面的公式，那么，

$$\bar{X} = -\sum_r \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x} \varpi_r \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln(1 \pm \lambda\theta^{\epsilon_r})^{\pm 1} = -\sum_r \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x} \frac{\varpi_r \lambda \theta^{\epsilon_r}}{1 \pm \lambda\theta^{\epsilon_r}}. \tag{4.129}$$

4.19. 統計力学与热力学之間的关系

我們已經得到了近独立体系系集的所有的平衡态分布律(即平均分布律)．以后我們将这些分布律推广于体系之間有相互作用的系集．現在我們先来考虑我們已經得到的統計力学定律与經典热力学之間的关系．在求得所有的分布律的时候，我們并沒有参考任何热力学的概念，除了我們曾指出 θ 和絕对温度之間一定有一个关系之外．热力学的概念与統計力学的基础是完全不同的两回事，后者主要是动力学．建立两者之間关系的正当途径是，对于系集的性质給以恰当的类似于热力学的描述，然后証明，对于統計力学的系集来說，热力学定律是正确的．在下面几节中，我們将作这样的証明，而且可以看到，用这种方法直接引导出热力学定律是很簡单的．

4.20. 热力学定律

因为热力学基本定律可以用不同的方法叙述,在与統計力学建立关系时,选取哪种說法最适宜是要考虑的,因此有必要先来叙述一下我們所采用的說法. 在各种說法之中,有的說法邏輯性好,但太抽象,我們將給出另外一个不太抽象的說法,姑且称为經典說法. 但是,經典說法与我們已經得到的統計力学定律之間的关系也幷不是最为簡单的. 因此以后我們要給經典說法以另外一个表达方法,它可以由經典說法导出来,与經典方法同样有用,而且更适合于与統計力学建立联系.

为簡短起見,我們省去关于"热力学状态"、"热孤立"、"絕热"、"热接触"、"热平衡"的定义,但我們需要着重指出的是,在定义它們的时候可以不涉及温度的概念.

首先我們引进温度的概念. 先引进一个由經驗归納而得的公理:假如两个系集均与第三个系集是热平衡的,則这两个系集彼此之間是热平衡的. 由此可知,系集之間相互热平衡的条件是系集的热力学状态的某一单值函数相等,这个单值函数称为温度 t. 由温度 t 的这一定性的定义可知,我們可以选取任意一个系集作为"温度計",幷且可以选取任何一种确定温度数值的規律(即温标)以测量温度 t 的数值,这样确定的温度 t 称为經驗温度,以区别于后面我們定义的絕对温度. 例如,經驗温度 t 可以定义为一定量的任意选定的物质在恆压下的体积. "温度是热力学状态的单值函数"这一公理可以叫作热力学第零定律.

現在我們將热力学第一定律叙述如下:如果一个热孤立系集能够以不同的路径由状态 I 到状态 II,那么,对于每一个这样的(絕热的)路径,对系集所作的功 w 的值都是相同的. 由此可知,存在这样的一个系集状态的单值函数 E,我們称之为总能量,使得在任何的絕热过程中,总能量的增加等于外界对系集所作的功,即

$$\Delta E = w \qquad (\text{絕热过程}). \tag{4.130}$$

对于热孤立而且也是机械孤立的系集,它的总能量一定保持常数,即

$$\Delta E = 0 \qquad (\text{孤立系集}). \tag{4.131}$$

由此可知,在一个孤立系集内的两部分相互作用的結果,一定是这部分得到的能量等于另一部分所失去的能量. 可以看到,总能量 E 要有上述的意义,必須而且仅須要求:我們能够用一个絕热过程使系集由状态 I 变到状态 II,或者由状态 II 变到状态 I.

現在我們定义系集吸收的热量 q 是:系集总能量的增加减去外界对系集所作的功,即

$$q = \Delta E - w \quad \text{(任何过程)}. \tag{4.132}$$

現在我們将热力学第二定律叙述如下：存在有这样两个单值态函数，T，称为絕对温度，和 S，称为熵，使得

(1) T 只是 t 的函数；

(2) 系集的熵等于系集各部分的熵之和；

(3) 对于完全均匀的系集中任何无穷小变化，有

$$q \leqslant T\,dS, \tag{4.133}$$

其中等号对应于准静态过程，不等号对应于自然过程（不可逆过程）。如果系集不是完全均匀的，那么，須要对其中每一均匀部分应用关系式(4.133)。

以上这三个公理是热力学的基础。一切热力学公式都可以由这些公理推出来，例如，由这些公理可直接推出卡諾（Carnot）可逆循环的效率公式。实际上在热力学中比較更为常用的是，能給出系集达到完全平衡的条件的那一部分。下面我們将扼要地叙述一下，由这些公理如何推导这些平衡条件。

如果系集是完全平衡的，則它的每一个想象的无穷小变化是准静态的。由(4.133)式，完全平衡的条件为：对于每一个无穷小的过程，有

$$q = T\,dS \quad \text{(平衡)}. \tag{4.134}$$

将(4.132)代入，則条件变为

$$TdS = dE - w \quad \text{(平衡)}. \tag{4.135}$$

此式的某些特殊形式特別重要。我們举出其中的两个：

对于机械孤立的并且也是热孤立的系集，有

$$w = 0,\ dS = 0,\ dE = 0 \quad \text{(平衡)}. \tag{4.136}$$

对于机械孤立的恆温系集，有

$$w = 0,\ dT = 0,\ d(E - TS) = 0 \quad \text{(平衡)}. \tag{4.137}$$

这里量$(E - TS)$称为自由能，用 F 表示。这个量将在我們后面采用的另一种热力学定律的說法中，以及在由統計力学推导出热力学定律的过程中，起重要的作用。

以上我們講了热力学定律的經典說法。下面我們講它的一些应用。我們假設，任何非完全均匀的系集都可以将其分成几个均匀的部分，每一均匀部分叫作一相，每一相有它自己的能量、熵和温度，而整个系集的能量或熵等于其中的各个相的能量或熵之和。要对整个系集的状态作完全的描述，必須对其中的每一个相作完全的描述。确定一个給定的相，首先要确定它的成分，即这个相所含有的各种类型体系的数目 N_A, N_B, $\cdots$，并且还要給出其所有的几何参数 x（一般說在实际問題中体积

V是唯一常用到的参数）．除此之外，相仍然有另外的一个自由度，因此，要对一个相作完全描述还需要用另外一个量．在經典說法中，我們所采用的这个量是熵．这样，对于給定的相，我們有独立变数$S, x_1, x_2, x_3, \cdots, N_A, N_B, \cdots$，或者簡写成$S, x, N$．这一相的其他任何性質，例如这一相的总能量，都可以認为是这一相的独立变数S, x, N的函数．因此，相的状态发生任何变化的时候，我們总可以写为

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \sum \frac{\partial E}{\partial x} dx + \sum \frac{\partial E}{\partial N} dN. \tag{4.138}$$

如果我們考虑在几何变数及化学成分均保持恆定时的变化，那么，(4.138)化簡为

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{x,N} dS \qquad (x, N \text{ 为常数}), \tag{4.139}$$

这时E成为S的单値函数．唯一的一个能够在恆定几何变数及恆定成分下发生的过程是吸热或放热过程，因为在几何变数恆定的情况下不可能作功．在这种情况下，(4.132)变为

$$q = dE.$$

将此关系式代入(4.139)，得

$$q = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{x,N} dS.$$

如果这一吸热过程是准靜态的，由(4.133)，我們有

$$q = T\,dS,$$

比較上面这两个方程，我們得到

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{x,N} = T. \tag{4.140}$$

我們已經知道，当x, N給定时，E是S的单値函数，因此，关系式(4.140)应当与推导它的时候所用到的过程无关．現在我們可将(4.138)写成

$$dE = T\,dS + \sum \frac{\partial E}{\partial x} dx + \sum \frac{\partial E}{\partial N} dN. \tag{4.141}$$

如果这一相与它的外界处于机械平衡，那么，$-\partial E/\partial x$就是相作用給外界的广义机械力，它的方向指向x的正向，我們用X表示之．在(4.141)中，系数$\partial E/\partial N$是吉布斯(Gibbs)引进的，用μ表示之，称之为化学势．引进这些符号之后，(4.141)可写为

$$dE = TdS - \sum X\,dx + \sum \mu\,dN. \tag{4.142}$$

这个公式表明了E依賴于变量S, x, N的关系；作为这些变量的函数E，称之为

对于变量 S, x, N 而言的热力势. 公式(4.142)称为对于这一組独立变数而言的热力学基本公式. 对于系集中的每一相都有一个这样的公式. 在决定系集的平衡性質时,一般我們都是由这些公式作出发点;这是吉布斯首先采用的方法.

对于系集中的每一相均有形式如(4.142)的公式,由这些公式我們可以推出:

(a) 热量永远是由温度較高的相传向温度較低的相;

(b) 任何两相之間的几何边界的移动都是由压力高的方面移向压力低的方面;

(c) 化学反应永远是向着使化学势的某一綫性組合減小的方向.

由(a)可知,如果两相的温度相等,則此两相是热平衡的,这是由热力学第零定律就已經知道的事实. 因为我們的主要兴趣是系集的平衡性質,所以我們不考虑上面所列的(a)条,而只討論温度均匀的系集. 这样我們可将热力学第二定律改成另一个更合适的說法,这个說法比經典說法的普遍性小些,只限于对整个系集有同样温度的情形.

在这个情形之下,我們可以选取整个系集的温度作为一个独立变数而代替熵. 第二定律的說法因之可以簡化. 为了作到这一点,我們先定义一个函数 F,称为自由能:

$$F = E - TS, \tag{4.143}$$

将(4.143)作微分,然后将(4.142)代入,我們得到

$$dF = -S\,dT - \sum X\,dx + \sum \mu\,dN. \tag{4.144}$$

公式(4.144)是对于变数 T, x, N 而言的热力学基本公式; F 是对于这些变数而言的热力势. 如果我們愿意,我們可以把公式(4.144)当作热力学第二定律. 由統計的观点看,采用 T, x, N 作变数确实是比用 S, x, N 作变数更符合我們的实践經驗,但是我們还可以再改进一步,我們把所有要涉及熵 S 的地方完全避免掉. 这就是我們下面所要作的.

按照(4.144)式,我們有

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S, \tag{4.145}$$

由(4.143)及(4.145)式,有

$$\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) - \frac{F}{T^2} = -\frac{TS + F}{T^2} = -\frac{E}{T^2}. \tag{4.146}$$

应用(4.146)将(4.144)中的 S 消去,我們得到

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{E}{T^2}\,dT - \frac{1}{T}\sum X\,dx + \frac{1}{T}\sum \mu\,dN. \tag{4.147}$$

这个公式将是热力学第二定律另一說法的基础．以下我們将給出我們要采用的热力学定律的說法．

第零定律、第一定律及热量的定义都保留原来所給的形式．現在，只有第二定律在說法上与經典的說法有所不同了．下面是我們現在所采用的热力学第二定律的說法．

第二定律（另一种說法）：存在这样的两个单值态函数，一个是 T，称为絕对温度；另一个是 F，称为自由能，使得

（1）T 只是 t 的函数；

（2）系集的自由能等于系集各部分的自由能之和；

（3）在等温过程中，外界对系集作功 w，有

$$dF \leqslant w \qquad (dT = 0), \tag{4.148}$$

其中等号指准静态过程，不等号指实际过程（自然过程）；

（4）当把 F 看作 T, x, N 的函数时，F 与温度 T 的关系为

$$\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = -\frac{E}{T^2}. \tag{4.149}$$

采用了这个說法之后，我們再看一下，如何由这个新說法导出与經典說法所导出的相同的平衡定律．取 T, x, N 作独立变数，我們有

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = \frac{\partial(F/T)}{\partial T}dT + \frac{1}{T}\sum \frac{\partial F}{\partial x}dx + \frac{1}{T}\sum \frac{\partial F}{\partial N}dN. \tag{4.150}$$

dT 的系数由(4.149)确定．将公式(4.148)应用于恒定化学成分的准静态的几何形状变化，得知 $-(\partial F/\partial x)_{N,T} = X$．我們可以取它作为广义力的定义．最后，我們定义化学势 μ 为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,x,N_j(j\neq i)}. \tag{4.151}$$

因此，我們有

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{E}{T^2}dT - \frac{1}{T}\sum X\,dx + \frac{1}{T}\sum \mu\,dN,$$

或者写成

$$Td\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{E}{T}dT - \sum X\,dx + \sum \mu\,dN, \tag{4.152}$$

这个公式和由經典說法导出来的公式(4.147)是一致的．

系集处于完全平衡的条件是系集的任何变化都必須是准静态的．由(4.148)，这

个条件可写成

$$dT = 0, \ dF = 0 \qquad (\text{平衡}). \tag{4.153}$$

如果考虑系集的几何变数保持恆定时的化学变化，則

$$dT = 0, \ dx = 0, \ dF = 0 \qquad (\text{平衡}). \tag{4.154}$$

公式(4.154)是化学平衡条件的最普遍的形式.

除了我們現在定义的函数 E, F, T, μ 之外，我們可以不再引进其他的热力学函数. 但是，为了完整起見，我們可以定义熵 S 为

$$S = (E - F)/T. \tag{4.155}$$

由(4.149)及(4.155)，我們得到

$$\frac{\partial F}{\partial T} = T\frac{\partial(F/T)}{\partial T} + \frac{F}{T} = -\frac{E}{T} + \frac{F}{T} = -S. \tag{4.156}$$

我們也可以用(4.156)式作为熵的定义，而且由它可以推出(4.155)式. 函数 E, T, F, S 都是唯一的，与度量它們所选用的单位以及度量 E, S 所选用的零点无关. 在 S 中出現的任意常数 a，在 F 中是以 aT 的形式出現的. 这一項并不影响 F 的性质，因而也是沒有物理意义的.

4.21. 由統計力学推导热力学

在統計力学中，与热力学第零定律相应的定律我們早已知道了，因为我們早已講过，θ 是具有温度这一函数所具有的性质. 与热力学第一定律相应的定律亦可直接得到，这只要我們定义热力学中的总能量 E 为

$$E = \bar{E} = \sum_A \bar{E}_A = \sum_A \sum_r \bar{n}_r \epsilon_r. \tag{4.157}$$

为了推出具有我們所要求的形式的第二定律，我們必須定义两个适当的函数作为 T 和 F. 我們将指出，这样作是可以的. 因为 θ 可以看作經驗温度，我們可以試用下式作为温度 T 的定义：

$$kT = \frac{1}{\ln(1/\theta)}, \tag{4.158}$$

其中 k 是一个任意常数，它仅仅用来确定温度 T 的刻度的大小. 然后，我們定义 F 为

$$F = \sum_A F_A, \tag{4.159}$$

$$F_A \ln\theta = -\frac{F_A}{kT} = \sum_r \varpi_r \ln(1 \pm \lambda_A \theta^{\epsilon_r})^{\pm 1} - N_A \ln \lambda_A. \tag{4.160}$$

現在我們需要作的就是要指出，这里我們所定义的 F 和 T 是各有我們采用的第

二定律的說法中的自由能和絕对温度的性質. 其中自由能可相加的性質是可以由 F 的定义(4.159)式直接看出来.

为了得到 F 所需要的其他性質,我們須把 F 当作 θ (或 T), x 及 N 的函数. 故 λ_A 是 θ, x, N_A 的函数,而 ϵ_r 只是 x 的函数. 因此, $F_A \ln \theta$ 的全微分为

$$d(F_A \ln \theta) = \frac{\partial(F_A \ln \theta)}{\partial \ln \theta} d \ln \theta + \ln \theta \sum_r \frac{\partial F_A}{\partial \epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x} dx + \ln \theta \frac{\partial F_A}{\partial N_A} dN_A + \\ + \ln \theta \frac{\partial F_A}{\partial \lambda_A} \left\{ \frac{\partial \lambda_A}{\partial \ln \theta} d \ln \theta + \frac{\partial \lambda_A}{\partial x} dx + \frac{\partial \lambda_A}{\partial N_A} dN_A \right\}. \qquad (4.161)$$

現在我們要求出 $\partial F_A / \partial \lambda_A$ 的值来代入(4.161)式. 由 (4.160) 式, 并且应用 (4.115), 我們得

$$\lambda_A \ln \theta \frac{\partial F_A}{\partial \lambda_A} = \sum_r \frac{\varpi_r}{\lambda_A^{-1} \theta^{-\epsilon_r} \pm 1} - N_A = \sum_r \bar{n}_r - N_A = 0. \qquad (4.162)$$

因此,(4.161)式中所有包含因子 $\partial F_A / \partial \lambda_A$ 的項都可以去掉,并且把 λ_A 当作不变量一样,因而(4.161)簡化为

$$d(F_A \ln \theta) = \frac{\partial(F_A \ln \theta)}{\partial \ln \theta} d \ln \theta + \ln \theta \sum_r \frac{\partial F_A}{\partial \epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x} dx + \ln \theta \frac{\partial F_A}{\partial N_A} dN_A, \quad (4.163)$$

即相当于把 λ_A 当作常数而作全微分. 由(4.160)及(4.117),我們得到

$$\left(\frac{\partial [F_A \ln \theta]}{\partial \ln \theta}\right)_{x, N_A} = \left(\frac{\partial [F_A \ln \theta]}{\partial \ln \theta}\right)_{x, N_A, \lambda_A} = \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_r \varpi_r \ln (1 \pm \lambda_A \theta^{\epsilon_r})^{\pm 1} = \bar{E}_A. \qquad (4.164)$$

同样,由(4.160)及(4.129),我們得到

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial x}\right)_{\theta, N_A} = \sum_r \left(\frac{\partial F_A}{\partial \epsilon_r}\right)_{\theta, N_A, \lambda_A} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x} = \sum_r \frac{\varpi_r \lambda_A \theta^{\epsilon_r}}{1 \pm \lambda_A \theta^{\epsilon_r}} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial x} = -\bar{X}. \qquad (4.165)$$

再者,我們由(4.160)推出

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial N_A}\right)_{\theta, x} = \left(\frac{\partial F_A}{\partial N_A}\right)_{\theta, x, \lambda_A} = -\frac{\ln \lambda_A}{\ln \theta}. \qquad (4.166)$$

将 (4.164), (4.165) 及 (4.166) 代入 (4.163)式并对各組体系求和, 应用(4.159)我們得到

$$d(F \ln \theta) = \bar{E}\, d \ln \theta - \ln \theta \sum \bar{X}\, dx - \sum_A \ln \lambda_A\, dN_A. \qquad (4.167)$$

現在,試用定义(4.158)式将 T 作为 θ 的函数,我們把它代入,得

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{\bar{E}}{T^2} dT - \frac{1}{T} \sum \bar{X}\, dx + k \sum_A \ln \lambda_A\, dN_A. \qquad (4.168)$$

公式 (4.168) 是由 T 和 F 的定义 (4.158), (4.159) 和 (4.160)应用統計力学公式

而得到的．现在我們将这个公式与热力学中的公式（4.147）比較，可以看到，如果我們認为 E 和 $\bar{E}$，X 和 $\bar{X}$ 是同一个量，則在两种公式中，F 依賴于 T 及 x 的关系是一样的．这就是說，我們已部分地証明了（4.158）所定义的 T 及（4.159）与（4.160）所定义的 F 就是热力学中的絕对溫度和自由能．为了証明它們完全是一致的，还应当証明（4.168）和（4.147）中的 dN_A 項是等价的．我們先設它們是等价的，即先設 λ 和化学势 μ 之間的关系是

$$\mu_A = kT \ln \lambda_A \quad 或 \quad \lambda_A = e^{\mu_A/kT}. \tag{4.169}$$

然后指出这个 λ 和 μ 之間的关系（4.169）是正确的，这样，我們就完全証明了（4.159）与（4.160）所定义的 F 与热力学中的自由能是同一个量．

要判断关系式(4.169)的正确性，就是說我們要用統計的方法得到与用热力学方法所得的一样的完全平衡条件．这一点現在我們还不能給出最普遍的証明，但是，从效果上看，所有的平衡可分为两类，一类即分布于系集的某些部分（相）中的某一种体系的平衡，称为相平衡或称为物理平衡；另一类为关于系集中不同种体系之間相互轉化的平衡，称为化学平衡．因为在这一章中，我們只討論恆定体系的系集，所以我們只能对相平衡的情况来証明(4.169)式．

首先我們討論在两相系集中的平衡統計条件．一般我們都是用附标 $A, B, \cdots$ 代表各組完全相同的体系，即每一組中的体系有相同的可及态．这也就是說，所有的体系 A 不但要化学成分相同，而且要处在同一个包壳（相）中．如果有不同化学性質的两組体系，其中每一組中的体系有同样的化学性質但是处在不同的两个相互热接触的包壳（相）中，对这一种包含有两个包壳（相）的系集，以前的各公式还是可以应用的，只要我們将这两組化学性質各自相同的而处在不同包壳（相）中的体系都分开用符号 A, A', B, B' 表示就可以了．这里我們用相同的字母代表化学成分相同、上标撇表示不同包壳（相）．系集中这两个部分的溫度（θ 或 T）是相同的、但是普遍地講，对于不同的包壳可能有不同的 λ 值，我們令一个包壳（相）中的值为 λ_A，λ_B，而另一个包壳（相）的值为 λ'_A、λ'_B．現在将两相之間的阻挡壁去掉而代之以只能透过体系 A（当然也包括 A'）的半透壁，此时，A 和 A' 将重新分布在两个包壳（相）中，直到达到平衡为止．只有在阻挡壁去掉之前这两个包壳（相）已經是平衡的情形，才不会有这种变化．但是，由統計理論知道，如果对于体系 A（包括 A'），所有带撇或者不带撇的状态都是可及的，則所有体系 A（包括 A'）不管是处在哪个包壳（相）中，都要有共同的 λ_A 值．由此可知，当阻挡壁去掉而代之以上述半透壁之后不产生变化的这一特殊情形，只有在阻挡壁去掉之前两个包壳（相）中的 λ_A 值已經是相同的情形才可

能. 因此,对于体系 A 而言,两个包壳(相)之間平衡的条件是

$$\lambda'_A = \lambda_A. \tag{4.170}$$

对于其他种化学成分的体系 $B, C, \cdots$, 都有相似的平衡条件.

現在我們指出, 两相平衡的統計条件 (4.170) 与两相平衡的热力学条件是等价的. 在 § 4.20 中看到, (4.154)的形式普遍地表示了完全平衡的热力学条件. 目前我們所考慮的过程是相变,即在恆温恆定几何变数下,某种化学成分的体系 A 由一相过渡到另一相的过程. 对于这个簡单过程,条件(4.154)簡化为

$$\mu_A\, dN_A + \mu'_A\, dN'_A = 0,$$

其中 dN_A 及 dN'_A 滿足于

$$dN_A + dN'_A = 0,$$

这里的上标撇表示另一相. 由这两个方程消去 dN_A 和 dN'_A, 得到两相平衡的**热力学**条件:

$$\mu_A = \mu'_A. \tag{4.171}$$

如果 λ 和 μ 的关系是(4.169)式所給的, 那么,很显然, (4.170) 和 (4.171) 是等价的. 因此,由統計力学定律所得到的两相平衡条件(4.170), 与热力学中令 F 对給定的 T, x 取极小値而得到的两相平衡条件 (4.171) 是相同的. 这里我們对相变过程所得到的平衡条件事实上对于化学平衡也对,也是可以証明的,不过我們将不在这里仔細陈述. 对于普遍的平衡可以将两种平衡迭加而得到. 这样,我們完全証实了由 (4.159) 及 (4.160) 定义的 F 具有热力学中的自由能所有的重要性质,同时由比較 (4.125) 及 (4.168)可知,統計温度与热力学温度的关系(4.158)是正确的.

这一节我們由統計力学推出了热力学, 但并沒有采用波尔兹曼关于熵与統計力学中的热力学几率关系的假設作为两者之間的基本关系. 在我們現在的方法中, 波尔兹曼假設成了一个定理, 可以由我們所采用的基础把它推出来. 虽然波尔兹曼假設在历史发展上是比較早的, 并且是很有启发性的, 但是,我們这里所采用的方法在邏輯上比較严格而且比較清楚.

現在我們已經由恆定体系系集的統計力学定律推出了热力学定律. 很令人滿意的是,虽然热力学是在量子效应被发現之前, 靠經驗归納而建立的, 但是現在我們可以看到,引入量子效应之后并不影响热力学定律. 由現在我們物理力学的观点来看,我們更为注意的一点是:即使我們事先不知道热力学的規律,我們也能够依靠系集里組成体系的量子力学微观性质,引用明确的統計方法把热力学的宏观規律推导出来; 也就是說、从微观規律可以推出宏观規律. 这一点将在这样一个課題中更明确地显

示出来：要求得出气体在超高温的几万亿度下的热力学規律．这是因为在这样高的温度下，一方面我們还不知道在地球上的实驗室里如何进行实驗，无法取得經驗数据；另一方面我們知道气体在这样高的温度下，两个組成气体的粒子之間的相对速度会接近光速，接近光速的运动不能用經典力学，也不能用我們在第二章里所陈述的經典的量子力学，而必須用相对論力学．但是因为我們現在已經掌握了相对論力学，并且通过大量的实驗也知道組成物质的各种基本粒子在几兆以至几百兆电子伏运动能量下的各种反应，即清楚地知道相应于几万亿度温度的微观規律．所以如果有必要，我們完全可以根据这些具有实驗基础的微观規律来推导出几万亿度温度的热力学宏观規律，我們不必眞正地作几万亿度的超高温試驗．这說明了科学理論的深远和威力．

4.22. 热力学量与統計力学量之間的关系

由統計力学推出的平衡定律与由热力学推出的平衡定律之間的等价性，我們在上一节中已經叙述过了，因此，我們随时可以借助于热力学的公式，这样作是完全允許的，只要对我們方便就可以．所以，在这一节中重复提一下統計力学的各个量与热力学函数之間的关系，对我們是有益的．首先，統計温标与热力学温标的关系为

$$\theta = e^{-1/kT} \quad \text{或} \quad T = \frac{1}{k\ln(1/\theta)}. \tag{4.172}$$

热力学的总能量 E 就等于統計力学中的平均能量 $\bar{E}$，同时，由(4.129)及(4.168)可知，自由能可以看作等温过程中平均力的位势．这样，我們有这个极簡单的关系：

$$E = \bar{E}, \tag{4.173}$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial x} = -\bar{X}. \tag{4.174}$$

将(4.172)代入(4.160)，我們得到

$$F_A = -kT\sum_r \varpi_r \ln(1 \pm \lambda_A e^{-\epsilon_r/kT})^{\pm 1} + N_A kT \ln \lambda_A, \tag{4.175}$$

同时，

$$F = \sum_A F_A. \tag{4.176}$$

同样，我們将(4.172)及(4.173)代入(4.117)，得到

$$E_A = -T^2\frac{\partial(F_A/T)}{\partial T} = \sum_r \frac{\varpi_r \epsilon_r}{(e^{\epsilon_r/kT}/\lambda_A) \pm 1}, \tag{4.177}$$

而

$$E = \sum_A E_A. \tag{4.178}$$

統計力学参数 λ_A 与化学势 μ_A 的关系为

$$\mu_A = kT \ln \lambda_A. \tag{4.179}$$

我們可以称 λ_A 为体系 A 的絕对活度，在热力学中我們有相对活度 a_A，它的定义是

$$\mu_A = \mu_A^0(T) + kT \ln a_A, \tag{4.180}$$

其中 $\mu_A^0(T)$ 是 T 的任意单值函数．由 λ_A 与 μ_A 的关系可知，体系 A 在一个系集的两部分(I 与 II)之間的平衡条件亦可表示为等价的形式：

$$\mu_A^{\mathrm{I}} = \mu_A^{\mathrm{II}},\ \lambda_A^{\mathrm{I}} = \lambda_A^{\mathrm{II}}. \tag{4.181}$$

由我們已經指出的这些統計力学量和热力学量之間的关系可以导出热力学公式：

$$d\left(\frac{F_A}{T}\right) = -\frac{E_A}{T^2}dT - \frac{1}{T}\sum X_A dx + \frac{1}{T}\mu_A dN_A, \tag{4.182}$$

或者，对于各种体系如(4.182)的公式相加，則得

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{E}{T^2}dT - \frac{1}{T}\sum X\,dx + \frac{1}{T}\sum \mu\,dN. \tag{4.183}$$

如 § 4.20 所述，我們可以用下面两式定义熵 S：

$$S = \sum_A S_A, \tag{4.184}$$

$$S_A = (E_A - F_A)/T, \tag{4.185}$$

并且推出

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial T}\right)_{x,N_A} = -S_A. \tag{4.186}$$

将(4.175)，(4.177)代入(4.185)，我們得到体系 A 的熵的統計力学公式：

$$S_A = k\sum_r \varpi_r \ln(1 \pm \lambda_A e^{-\epsilon_r/kT})^{\pm 1} + \frac{1}{T}\sum_r \frac{\varpi_r \epsilon_r}{(e^{\epsilon_r/kT}/\lambda_A) \pm 1} - N_A k \ln \lambda_A. \tag{4.187}$$

4.23. 經典統計的热力学公式

我們已經指出，由費米-狄拉克及玻色-爱因斯坦两种統計得到的热力学定律是相同的．我們知道，定域系系集的統計公式可以看作是費米-狄拉克或者波色-爱因斯坦統計公式在 $\lambda \ll 1$ 的极限，所以，很显然，定域系統計也可以給出同样的热力学定律．我們曾經試过，$\lambda \ll 1$ 这个条件几乎是对于所有的系集都满足，而当此条件满足时，三种統計有一个共同的形式即經典統計．当 $\lambda_A \ll 1$ 时，我們足够精确地有

$$\ln(1 \pm \lambda_A e^{-\epsilon_r/kT})^{\pm 1} = \lambda_A e^{-\epsilon_r/kT},$$

因而(4.175)式化簡为

$$F_A = -kT\lambda_A f_A(T) + N_A kT \ln \lambda_A.$$

将(4.120)式

$$\lambda_A = N_A / f_A(T)$$

代入，我們得到

$$F_A = -N_A kT\{\ln f_A(T) - \ln N_A + 1\}. \tag{4.188}$$

将(4.188)对 N_A 微分，并且用 μ_A 的定义(4.151)，我們得到

$$\mu_A = kT \ln \frac{N_A}{f_A(T)}, \tag{4.189}$$

另一方面，我們可将(4.120)代入(4.179)得到 μ_A，結果与(4.189)一样。

以后我們将經常地用到(4.188)和(4.189)式。今后的中心問題是計算各种系集的配分函数 $f_A(T)$。当配分函数为已知时，由(4.188)則得到系集的自由能。然后，我們可以用普通的热力学公式推出任何我們所需要的平衡性質。例如，由(4.188)可以得到能量 E_A：

$$E_A = \frac{\partial(F_A/T)}{\partial(1/T)} = N_A kT^2 \frac{\partial \ln f_A(T)}{\partial T} \tag{4.190}$$

以及对应于广义坐标 x 的广义力 X：

$$X = -\frac{\partial F_A}{\partial x} = N_A kT \frac{\partial \ln f(T)}{\partial x}. \tag{4.191}$$

我們定义在恆定几何变数下，体系 A 对于系集的热容量的貢献 $C_A^{(x)}$ 为

$$C_A^{(x)} = \frac{\partial E_A}{\partial T}. \tag{4.192}$$

将(4.190)代入，我們得到

$$C_A^{(x)} = N_A k \frac{\partial}{\partial T}\left(T^2 \frac{\partial \ln f_A(T)}{\partial T}\right) = N_A k \left(\frac{1}{T}\right)^2 \frac{\partial^2 \ln f_A(T)}{\partial(1/T)^2}. \tag{4.193}$$

4.24. 波尔兹曼常数和气体常数

我們知道，在統計温标 θ 与热力学温标 T 的关系中有一个常数 k，它只决定温标 T 刻度的大小及符号。我們首先来討論它的符号。如果我們将 $f_A(T)$ 的定义代入(4.193)，然后对 T 取微分，我們得到

$$C_A^{(x)}/N_A k = \frac{\partial}{\partial T}\left(T^2 \frac{\partial}{\partial T}\ln\sum_r \varpi_r e^{-\epsilon_r/kT}\right) =$$

$$= \frac{1}{k^2T^2}\left[\frac{\sum_r \varpi_r \epsilon_r^2 e^{-\epsilon_r/kT}}{\sum_r \varpi_r e^{-\epsilon_r/kT}} - \left\{\frac{\sum_r \varpi_r \epsilon_r e^{-\epsilon_r/kT}}{\sum_r \varpi_r e^{-\epsilon_r/kT}}\right\}^2\right] =$$

$$= \frac{1}{2k^2T^2}\left[\frac{\sum_r \varpi_r \epsilon_r^2 e^{-\epsilon_r/kT}}{\sum_r \varpi_r e^{-\epsilon_r/kT}} - \frac{2\sum_r\sum_s \varpi_r\varpi_s\epsilon_r\epsilon_s e^{-(\epsilon_r+\epsilon_s)/kT}}{(\sum_r \varpi_r e^{-\epsilon_r/kT})^2} + \frac{\sum_s \varpi_s \epsilon_s^2 e^{-\epsilon_s/kT}}{\sum_s \varpi_s e^{-\epsilon_s/kT}}\right] =$$

$$= \frac{1}{2k^2T^2}\frac{\sum_r\sum_s \varpi_r\varpi_s(\epsilon_r-\epsilon_s)^2 e^{-(\epsilon_r+\epsilon_s)/kT}}{(\sum_r \varpi_r e^{-\epsilon_r/kT})^2} \geqslant 0.$$

习慣上总是認为 $\bar{E}$ 是随絕对温度 T 的增加而增加的，即 $C_A^{(x)}$ 总是正的；所以 k 的符号应当是正的.

k 值的大小是这样选取的：我們令一个大气压下水的冰点和沸点之間是 100 度，这样所定的温标称为开尔文温标 T. 这样所决定的 k 值等于$(1.38042 \pm 0.00010)\times 10^{-16}$ 尔格/度，它是一个普适常数，称为波尔兹曼常数.

任何一克分子的广延量的平均值都等于对于一个分子的平均值再乘以阿伏加德罗常数 $\mathbf{N}$ [$\mathbf{N} = (6.02472 \pm 0.00063) \times 10^{23}$ 个/克分子]. 如果能量 ϵ_r 是指一克分子体系 A 的能量，那么，k 要用 R 代替：

$$R = \mathbf{N}k. \tag{4.194}$$

R 称为气体常数，其值为 $(8.31662 \pm 0.00038) \times 10^7$ 尔格/克分子度，或写成 1.986 卡/克分子度.

4.25. 以开尔文温度 T 表示的分布律

既然我們已經建立了 θ 和 T 的关系(4.172)，将分布律以温度 T 来表示用起来更为方便些. 将(4.172)代入(4.115)，我們有

$$n_r = \frac{\varpi_r}{\frac{1}{\lambda_A}e^{\epsilon_r/kT} \pm 1}, \tag{4.195}$$

其中 λ_A 由必要等式

$$\sum_r n_r = N_A \tag{4.196}$$

来决定.

对于經典統計 $(\lambda_A \ll 1)$，关系簡化为

$$\bar{n}_r = \lambda_A \varpi_r e^{-\epsilon_r/kT} = N_A \frac{\varpi_r e^{-\epsilon_r/kT}}{\sum_r \varpi_r e^{-\epsilon_r/kT}} = N_A \frac{\varpi_r e^{-\epsilon_r/kT}}{f_A(T)}, \tag{4.197}$$

将(4.172)代入(4.76)也可以得到(4.197).

問題 4.1. 用欧拉-麦克劳林展开求出 (4.93) 中 $f(0)$ 的更精确的公式.

問題 4.2. 用欧拉-麦克劳林展开求出 (4.95) 中 $f(0)$ 的更精确的公式.

第五章　理 想 气 体

我們可以認为理想气体是体系間相互作用能量可忽略的系集；系集的总能量是各个体系的平动能、轉动能、振动能和电子能的总和；而各种能量的参考軸通过各体系的質量中心．为了方便起見，我們把轉动、振动及电子能量的总和叫做内能．这样作以后，配分函数 $f(T)$ 分解成两个因子，一个是平动能的因子 $l(T)$，另一个是内能（包括轉动）的因子 $j(T)$．如果轉动和振动又可以独立处理，則 $j(T)$ 又可以分解成轉动能的因子 $r(T)$，振动能的因子 $q(T)$ 和电子能的因子 $e(T)$．目前我們忽略核結构，并把原子核看作質点，以后再对結果进行校正．

首先考虑平移运动并推导理想气体定律．单原子分子沒有内能的变化，它們有很多性質完全由平动配分函数 $l(T)$ 决定．以后我們再考虑轉动和振动以推导双原子分子和多原子分子組成的气体的性質．

在第四章中，自由能 F 和总能量 E 各表示为各組体系 A, B, $\cdots$ 的貢献 F_A, F_B, $\cdots$ 和 E_A, E_B, $\cdots$ 的总和．F 和 E 表示成这一形式的条件是在体系 A 和 B 間沒有显著的相互作用．只要滿足下列条件中的一个，这一要求就得到滿足．这些条件是：(1) 各个組 A, B, $\cdots$ 处在不同的包壳中；(2) 各个組都处在同一包壳中，但系集为理想气体．在 F_A, F_B, $\cdots$ 和 E_A, E_B, $\cdots$ 表示各个均匀相的貢献时就滿足前一条件；这一章中要討論的系集是滿足第二个条件的．

5.1. 平移运动量子化

在第四章中已推导过处于包壳中的質点系集的平移运动公式．在目前，我們只对經典統計力学适用的情形感兴趣．假設 A 种分子的質量是 m_A，由方程 (4.124) 就可以写出分子的平动配分函数 $l_A(T)$ 如下：

$$l_A(T) = (2\pi m_A kT)^{3/2} V/h^3. \tag{5.1}$$

由方程(4.188)得到自由能

$$F = -kT \sum_A N_A\{\ln l_A(T) j_A(T) - \ln N_A + 1\} =$$

$$= -kT \sum_A N_A\left\{\ln \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2} V}{h^3} - \ln N_A + 1\right\} - kT \sum_A N_A \ln j_A(T) =$$

$$= -kT \sum_A N_A \left\{ \ln \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2} V}{h^3} - \ln N_A + 1 \right\} + F^{(i)}, \tag{5.2}$$

其中 $F^{(i)}$ 是内部自由度（包括轉动）的貢献，根据它們的性質我們可以認为 $j_A(T)$ 和 $F^{(i)}$ 与 V 无关；假定現在我們把 V 作为参数或广义坐标，对应的广义力就是压力 P，它可以表示成

$$P = -\partial F/\partial V = \sum_A N_A kT/V. \tag{5.3}$$

这是我們熟悉的理想气体混合物的状态方程，并包括了玻意尔(Boyle)、查理(Charles)、阿伏加德罗（Avogadro）和道尔頓（Dalton）諸定律．对只有一种分子的系集，(5.3)化为

$$P = NkT/V. \tag{5.4}$$

討論一下这一公式的适用范围是有必要的．因为实际气体都不理想，严格講起来理想气体的性質是观察不到的，它們只能作为由一般浓度时的实际观測値外推至浓度趋于零的极限情形．在这一章中，我們假定已經作了对一般浓度的必要校正，校正公式将在第八章中給出．除了在很接近絕对零度时要用費米-狄拉克或玻色-爱因斯坦統計力学以外，通常，方程 (5.3) 对在各种温度下的永久气体或气体混合物的状态方程的极限是精确的．在数量級为一个大气压的常压下，大多数簡单气体的状态方程与它們的极限形式很接近，甚至温度可以很低．

我們需要方程(5.3)的另外两种形式：

(1) 若我們定义体系 A 在气体（理想的或不理想的）中的分压为

$$p_A = \frac{N_A}{\sum_A N_A} \cdot P; \quad \sum_A p_A = P, \tag{5.5}$$

那么，按照(5.3)，对理想气体有

$$p_A = N_A kT/V. \tag{5.6}$$

(2) 对任何相，体系 A 的部分分子体积 V_A 在热力学上被定义为

$$V_A = (\partial V/\partial N_A)_{T,P}, \tag{5.7}$$

由(5.3)对理想气体得

$$V_A = kT/P. \tag{5.8}$$

由方程(5.2)可以推导气体的总能量

$$E = -T^2 \left(\frac{\partial F/T}{\partial T} \right)_V = \sum_A \frac{3}{2} N_A kT + E^{(i)}, \tag{5.9}$$

其中 $E^{(i)}$ 是内部自由度（轉动和振动）的能量，也和 V（或 P）无关．

在任意相中,体系 A 的分子能量 E_A 的热力学定义是

$$E_A = (\partial E/\partial N_A)_{T,P}. \tag{5.10}$$

当 E_A 由方程(5.10)定义后,对任意系集

$$E = \sum_A N_A E_A. \tag{5.11}$$

按照(5.9),对理想气体得到

$$E_A = \frac{3}{2}kT + E^{(i)}, \tag{5.12}$$

其中 $E^{(i)}$ 和 V(或 P)无关.

在理想气体,它的 E 和 V(或 P)无关,我們就有这么一个巧遇的結果,

$$(\partial E/\partial N_A)_{T,V} = E_A = (\partial E/\partial N_A)_{T,P}, \tag{5.13}$$

必須記住,(5.13)只对理想气体才是正确的,而关系式(5.10)和(5.11)对所有的均匀相都成立. 以后我們会看到,对自由电子气体(5.11)适用而(5.13)却不适用.

我們設想气体被放在一个长方形的盒子中,按照 § 4.17 的討論,平移运动可以分解成与盒子的三边平行的运动. 平动配分函数 $l(T)$ 也进一步因式化成与这三个运动方向对应的 $l_x(T)$, $l_y(T)$, $l_z(T)$. 能量是相加的,并且由(4.121),在 x 方向的运动能級是

$$\epsilon_r = r^2h^2/8m_Aa^2, \tag{5.14}$$

其中 a 是盒子在 x 方向上的长度,量子数 r 可以取任意正整数(不为零). 就这一方向的运动而言,状态完全由这一个量子数 r 描述,所以每一态的权重是 1. x 方向的配分函数是

$$l_x(T) = \sum_r e^{-r^2h^2/8m_Aa^2kT} = \int_0^\infty e^{-r^2h^2/8m_Aa^2kT}\,dr = (2\pi m_AkT)^{1/2}a/h. \tag{5.15}$$

用积分代替求和,必須假定

$$h^2/(8m_Aa^2) \ll 1. \tag{5.16}$$

在 § 4.17 中,我們已經証实过,这个条件对一般气体都滿足. 处在 r 态的分子数目是

$$n_r = N_Ae^{-\epsilon_r/kT}/l_x(T) = \frac{N_Ah}{(2\pi m_AkT)^{1/2}a}\,e^{-r^2h^2/8m_Aa^2kT}. \tag{5.17}$$

量子数 r 有簡单的物理意义,对 r 态在 x 方向的动量是

$$\left.\begin{aligned} |p_x|^2 &= r^2h^2/4a^2, \\ \text{或}\qquad r &= 2a|p_x|/h. \end{aligned}\right\} \tag{5.18}$$

因此，我們可以足够精确地說，在 x 方向上，动量处于 $|p_x|$ 和 $|p_x| + d|p_x|$ 之間的平动能級数目是 $2d|p_x|a/h$. 与此同时，能量 ϵ_r 可表示为

$$\epsilon_r = \frac{1}{2} |p_x|^2/m_A. \tag{5.19}$$

具有动量在 $|p_x|$ 和 $|p_x| + d|p_x|$ 間的分子平均数目是

$$\overline{n(d|p_x|)} = \frac{N_A e^{-\frac{1}{2}|p_x|^2/m_A kT}(2a/h)d|p_x|}{\int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}|p_x|^2/m_A kT}(2a/h)d|p_x|}, \tag{5.20}$$

分母的积分限是 0 到∞，因为 $|p_x|$ 必須是正的. 計算积分以后，(5.20)就变成

$$\overline{n(d|p_x|)} = \frac{N_A}{(2\pi m_A kT)^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}|p_x|^2/m_A kT} 2d|p_x|. \tag{5.21}$$

这就是由量子統計出发推出的麦克斯韦 (Maxwell) 定律. 在 $d|p_x|$ 前面有因子"2"，这是因为在經典力学中与每个 p_x 到 $p_x + dp_x$ 区間对应，就有一个在相反方向上的 $-p_x$ 到 $-(p_x + dp_x)$ 区間，然而在量子力学上，我們只能描述具有动量常值 $|p_x|$ 的分子所作的往复运动，只是有 p_x 在符号上的改变.

5.2. 麦克斯韦定律的經典推导

由量子力学考虑严格推导出的公式(5.21)是和麦克斯韦分布定律等价的. 仅仅这样推导这些熟悉的定律是很难令人滿意的. 已經指出过，量子力学关于可及性的限制通常对系集中的气相体系作用不大，并且特征能值之間的間隔与 kT 相比甚至温度降到 1°K 时也是很小的，所以在推导麦克斯韦分布定律以及类似的經典定理时，我們乐意从經典方法开始；这样的推导仍然有价值，因为它能把"物理观点"引进来. 现在我們就来进行. 为簡单起見，我們假定系集包含 N 个質量为 m 的粒子，它們在体积 V 中自由运动，它的能量只有平动能量. 全部討論对包含多种体系的系集也适用. 分子的内部自由度(轉动和振动)由分离的配分函数計算.

一个自由原子的相空間由六个坐标 x, y, z, p_x, p_y, p_z 表示，把它划分成具有一定容积的小相格：

$$d\omega_r = (dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z)_r. \tag{5.22}$$

按照 § 3.5 和 § 4.2 的原理，对应的权重是

$$\delta_r = d\omega_r/h^3, \tag{5.23}$$

考虑到体系被限制在体积 V 内，我們从处在势能 u 的外力場中的体系出发，最后把这个場化为器壁的边界作用. 与第 r 个相格联系的能量为

$$\epsilon_r = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + u, \tag{5.24}$$

其中 u 是 x, y, z 的函数，但与 p_x, p_y, p_z 无关. 我們把相空間元 $d\omega_r$ 中所有的代表点都算作能量 ϵ_r 的退化态，权重由(5.23)給出. 配分函数 $l(T)$ 变成

$$l(T) = \sum_r \delta_r e^{-\epsilon_r/kT}, \tag{5.25}$$

它能够表示为积分

$$l(T) = \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \, e^{-[\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+u]/kT}. \tag{5.26}$$

因为系集被限制在体积 V 内，我們有边界条件

$$\left.\begin{aligned} u &= 0, \qquad x, y, z \text{ 在 } V \text{ 内}; \\ u &= \infty, \qquad x, y, z \text{ 在 } V \text{ 外}. \end{aligned}\right\} \tag{5.27}$$

定义体积元 dV 为

$$dV = dx\, dy\, dz, \tag{5.28}$$

我們就有

$$l(T) = \frac{1}{h^3}\int_V dV \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\frac{1}{2}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/mkT}, \tag{5.29}$$

其中 dV 的积分恰恰就是前面說过的体积 V. 計算其他积分以后就得到

$$l(T) = (2\pi mkT)^{3/2} V/h^3,$$

这与(5.1)一致. 状态由相空間元 $d\omega = dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z$ 中一个代表点表示的分子的平均数是

$$\overline{n(d\omega)} = (N/V)(2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/mkT} dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z, \tag{5.30}$$

这就是麦克斯韦定律.

对 p_x, p_y, p_z 积分，得到物理意义明确的結果，体积元 dV 中的分子平均数是

$$\overline{n(dV)} = N\, dV/V, \tag{5.31}$$

这意味着在具有均匀势場的包壳中，分子均匀地分布. 类似地，对(5.30)中的 x, y, z 积分，我們就得到动量在 p_x 到 $p_x + dp_x$, p_y 到 $p_y + dp_y$, p_z 到 $p_z + dp_z$ 区間中的粒子平均数：

$$\overline{n(dp_x, dp_y, dp_z)} = N(2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/mkT}\, dp_x\, dp_y\, dp_z. \tag{5.32}$$

这可以表示成另一种形式，具有速度分量在区間 u 到 $u+du$, v 到 $v+dv$, w 到 $w+dw$ 中的分子平均数：

$$\overline{n(du, dv, dw)} = N(m/2\pi kT)^{3/2} e^{-\frac{m}{2}(u^2+v^2+w^2)/kT}\, du\, dv\, dw, \tag{5.33}$$

这就是麦克斯韦的速度分布定律.

5.3. 經典統計力学和經典力学

在 § 4.16 中曾經提到过有三种統計力学:定域系集的統計力学,本征函数对所有相同体系反对称的費米-狄拉克統計,以及本征函数对所有相同体系对称的玻色-爱因斯坦統計. 并且代替这些,我們常常可以对所有系集用同一个統計公式. 三种类型的系集的通用处理叫經典統計力学. 粗略地講,它适用的条件是:能量不太高的、可占用状态的数目比系集中体系的数目大得多. 通常除了金属中的自由电子,所有系集都滿足这一条件.

从动力学角度来看,經典統計力学的公式仍然是量子力学公式,因为它們明显地与体系的各个量子态有关. 另一方面,經典动力学又意味着能量、动量以及类似的力学量的处理中沒有量子化的关系. 一般講經典力学是一种适当的近似,只要量子能級的間隔比所处理的具体問題中所涉及的一切能量要小得多. 在統計力学中,最重要的并且常常唯一与能量有关的数量是 kT,所以作为一般規律,我們在能級間隔小于 kT 时就可以不用量子理論. 这恰恰是我們在气体分子的平移运动中看到过的情形. 我們将会发現,可以方便地利用經典自由度的表示式来表示任一个自由度,例如气态分子的平动自由度,对这应用經典动力学已足够精确.

5.4. 經典的和不激发的自由度

对于任一經典自由度,配分函数由积分代替求和的极限过程得到. 因此对一个經典自由度

$$f(T) = \frac{1}{h}\int e^{-\epsilon/kT}\, dx\, dp_x. \tag{5.34}$$

某一自由度被經典化的条件是相邻能級的間隔比 kT 小得多. 与此相反的极端情形是

$$\epsilon_1 - \epsilon_0 \gg kT, \tag{5.35}$$

其中 ϵ_0、ϵ_1 表示最低能級和次一个能級. 在这一情形中,配分函数只剩下了第一项

$$f(T) = \varpi_0 e^{-\epsilon_0/kT}, \tag{5.36}$$

我們把这叫作不激发的自由度. 通常定义每一自由度的最低态能量为零,所以有 $\epsilon_0 = 0$,而(5.36)簡化为

$$f(T) = \varpi_0 \qquad (\epsilon_0 = 0). \tag{5.37}$$

5.5. 电子的自由度

在内能的配分函数 $j(T)$ 中有一个因子是电子自由度的貢献. 每一电子有四个自由度:三个平动自由度和一个自旋. 在一般条件下,大多数正常分子的最低能級和次一个能級的間隔远大于 kT (但并非所有分子都如此). 因而电子自由度是不激发的,电子配分函数 $e(T)$ 只有一項 $\upsilon_0 e^{-\epsilon_0/kT}$, 其中 υ_r 是第 r 个电子能級的权重. 选择分子的基态能量为零, 电子配分函数就簡单地为 υ_0. 所以我們只要把因子 υ_0 代入配分函数,要不就略去电子自由度. 在很例外的情形中, 第二个电子能級不能忽略, 这时我們要用 $\upsilon_0 + \upsilon_1 e^{-\epsilon_1/kT}$ 代替 υ_0; 一氧化氮 (NO) 就属于这种情形.

5.6. 理想气体的热容量

由(5.12)单一成分理想气体的一个分子的能量

$$E = \frac{3}{2}kT + E^{(i)}, \tag{5.38}$$

其中 $E^{(i)}$ 与 V (或 P)无关.

定义定容分子热容量 C_V 为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V, \tag{5.39}$$

由(5.38),

$$C_V = \frac{3}{2}k + \frac{dE^{(i)}}{dT}. \tag{5.40}$$

类似地定义定压分子热容量 C_P 为

$$C_P = \left(\frac{\partial[E + PV]}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{5.41}$$

因为理想气体的 E 不依賴于 P 或 V, 利用(5.8),

$$C_P = C_V + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{3}{2}k + \frac{dE^{(i)}}{dT} + k. \tag{5.42}$$

比較(5.40)和(5.42),得到

$$C_P - C_V = k. \tag{5.43}$$

关系式 (5.43) 已知为气体所遵守, 当我們测定其中的一个或者是它們的比值 $\gamma = C_P/C_V$, 就可以决定 C_P 和 C_V.

为了使討論更深入一步,我們要知道 $E^{(i)}$ 的形式,这就需要討論内部自由度. 为

这目的,最好分别处理单原子分子,双原子分子和多原子分子的气体.

5.7. 单原子分子

除了假定电子自由度不激发外,一个单原子分子沒有内部自由度(忽略核自旋).内部运动的配分函数 $j(T)$,当规定在最低电子能級而电子的能量为零时,就化为 υ_0.平动配分函数由(5.1)給出. 因此单原子分子的配分函数是

$$f(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}\upsilon_0. \tag{5.44}$$

按照(4.188)对N个分子的系集,自由能是

$$\begin{aligned} F &= -NkT\ln\left\{\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V\upsilon_0}{h^3}\right\} + NkT(\ln N - 1) = \\ &= NkT\left\{\ln\frac{N}{V} - 1\right\} - \frac{3}{2}NkT\ln T - NkT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}\upsilon_0}{h^3}\right\}. \end{aligned} \tag{5.45}$$

于是能量

$$E = -T^2\left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}NkT, \tag{5.46}$$

压力

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}, \tag{5.47}$$

化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = kT\ln\frac{N}{V} - \frac{3}{2}kT\ln T - kT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}\upsilon_0}{h^3}\right\}, \tag{5.48}$$

或者利用(5.6),

$$\mu = kT\ln p - \frac{5}{2}kT\ln T - kT\ln\left\{\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}\upsilon_0}{h^3}\right\}. \tag{5.49}$$

按照(5.46),单原子气体的分子能量(参考最低态能量为零)

$$E = \frac{3}{2}kT, \tag{5.50}$$

于是由 § 5.6 的公式,我們有

$$\left.\begin{aligned} C_V &= \frac{3}{2}k, \\ C_P &= \frac{5}{2}k, \\ \gamma &= \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}. \end{aligned}\right\} \tag{5.51}$$

C_V, C_P 和 γ 这三个量中，C_V 是很难测的，通常用流动法测定 C_P 或者用声速法测定 γ. 表 5.1 中列出了由测定值外推到压力为零时的数据，可以看到，这些数据与理論是很符合的.

表 5.1.　单原子分子的 c_P 和 γ

理論値：　$c_P/k = 2.5$；　$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = 1.667$

物　　质	c_P 测定值		γ 测定值	
	温度 (°K)	c_P/k	温度 (°K)	γ
He	291	2.51	—	—
Ne	—	—	292	1.64
A	288	2.54	284	1.66
Kr	—	—	292	1.69
Xe	—	—	292	1.67
Na	—	—	750—920	1.68
K	—	—	660—1000	1.64
Hg	—	—	548—629	1.666

我們曾經假定电子自由度是不激发的，这一点也許是应該証明的. 对于一般能以游离状态存在的原子，从基态到第一激发态所需的激发能量是 4—20 电子伏特，而 kT 是 $8.60\times10^{-5}T$ 电子伏特. 因此在电子的配分函数中，第一激发項以及所有以后的激发項和正常項相比是可以忽略的，除非 T 在 10000°K 以上.

5.8. 常温时的双原子气体

双原子分子除了有和自由原子相同的运动类型和能量外，它还有别的运动类型. 原子核能够繞质量中心轉动，作为第一級近似可以看作一个轉动的刚体. 它又能沿它們間的連綫振动，作为第一級近似可以比拟作一个諧振子. 假若分子近于刚性，以致于振动頻率很高，那么轉动与振动彼此不相干. 在温度很低时，核振动不激发，全部附加的运动就只是刚体的轉动. 实际上不振动的分子在离心力的影响下会伸长，但是对振动頻率很高的刚性分子，在中度轉动——也就是在低温时，这一效应是很小的.

正如单原子分子一样，电子运动通常是完全不激发的，电子配分函数化为第一項 $\upsilon_0 e^{-\epsilon_0/kT}$，或者在选择基态为零点时就是 υ_0. 但是也可能有另一个电子态低到足够对配分函数有显著貢献，这时要以 $\upsilon_0+\upsilon_1 e^{-\epsilon_1/kT}$ 代替 υ_0. 为了計算双原子气体的性质，我們主要考虑轉动配分函数.

双原子分子沒有繞通过两个原子核的軸的角动量. 因此轉动的正确模型是沒有

轴自旋的刚性轉子,象§4.10描述的那样。于是我們有轉动配分函数

$$r(T)=\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T},\tag{5.52}$$

其中

$$\Theta_r=h^2/8\pi^2Ak\qquad(A\text{ 是轉动慣量}).\tag{5.53}$$

当 $\Theta_r\ll T$,也就是普通温度下的双原子分子,甚至低温时不包含氫原子的双原子分子的情形,我們可以用近似公式(4.92),

$$r(T)=\frac{T}{\Theta_r}\left\{1+\frac{1}{3}\frac{\Theta_r}{T}+\frac{1}{15}\frac{\Theta_r^2}{T^2}+O\left(\frac{\Theta_r^3}{T^3}\right)\right\},\tag{5.54}$$

由(5.2)就得到轉动自由度对自由能的貢献 F^{rot},

$$F^{rot}=-NkT\ln r(T)=NkT\left\{\ln\frac{\Theta_r}{T}-\frac{1}{3}\frac{\Theta_r}{T}-\frac{1}{90}\frac{\Theta_r^2}{T^2}+O\left(\frac{\Theta_r^3}{T^3}\right)\right\}.\tag{5.55}$$

而轉动自由度对总能量的貢献 E^{rot} 是

$$E^{rot}=-T^2\frac{\partial F^{rot}/T}{\partial T}=NkT\left\{1-\frac{1}{3}\frac{\Theta_r}{T}-\frac{1}{45}\frac{\Theta_r^2}{T^2}+O\left(\frac{\Theta_r^3}{T^3}\right)\right\}.\tag{5.56}$$

最后轉动自由度对分子热容的貢献 C_v^{rot} 可以对 T 微分(5.56)再除以 N,得到

$$C_v^{rot}=k\left\{1+\frac{1}{45}\frac{\Theta_r^2}{T^2}+O\left(\frac{\Theta_r^3}{T^3}\right)\right\}.\tag{5.57}$$

5.9. 双原子分子轉动的經典处理

我們已經看到,在普通温度下至少对不含氫的分子 $\Theta_r\ll T$. 这意味着轉动自由度是經典的,因此可以利用极限原理以对应的相空間积分代替配分函数. 沒有軸自旋的刚性轉子的經典动力学公式已在§4.1中給出. 因此給出配分函数极限形式的相空間积分是

$$\frac{1}{h^2}\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}d\theta\int_{-\infty}^{\infty}dp_\theta\int_{-\infty}^{\infty}dp_\phi\, e^{-\frac{1}{2}(p_\theta^2+p_\phi^2/\sin^2\theta)/AkT}=\frac{8\pi^2AkT}{h^2}=\frac{T}{\Theta_r},$$

与(5.54)的第一項一致.

5.10. 核对称

在計算上节中的积分时,我們沒有注意与两个核有关的对称性. 有两个不同核的分子(异核分子)是不需要如此作的. 另一方面,当分子有两个相同的核时(同核分子),每轉半周就使分子回到与起始位置不能区別的位置. 若我們还用上节中給的积

分限来相积分，則每一个物理上可区别的定向就被計算了两次．問題就发生了，我們要不要用 2 除結果来校正．实际上这样作是正确的．按照极限原理，我們可以預料到在严格的量子力学处理中会出现类似的校正．現在我們来看这个校正因子是如何出現的，实际上这是由于核的本征函数区分为对称的和反对称的．

到目前为止，我們假定了分子的运动可以分解为質量中心的平移运动、轉动、振动和电子运动，与这对应，本征函数也因式化了．我們曾經在暗中忽略了任何可能的核結构．严格地講，我們应該为这引进核因子，不过在一般温度，唯一有关的因子是最低核态的自旋，所有其他能态超过最低态的量，根据計算，它們远大于 kT．但由于这个自旋在外磁場中会造成空間量子化，使对应于每一个取向有一个本征函数．虽然当沒有外磁場时，这些定向态变得不可区分，而它們的数目 ρ 却保持不变．因此常常把核描述成自旋权重为 ρ 的状态．

讓我們首先考虑一个异核双原子分子，核 a 有 ρ_a 个本征函数 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_{\rho_a}$，核 b 有 ρ_b 个本征函数 $\psi'_1, \psi'_2, \cdots, \psi'_{\rho_b}$．分子有 $\psi_r(a)\psi'_s(b)$ 型的本征函数．这样，如果考虑核取向的作用，就要把附加的权重因子 $\rho_a\rho_b$ 引入分子的配分函数中．現在反过来討論一个同核双原子分子，由两个相同的核 a 和核 b 构成，每一个核有 ρ 个可能的取向，对应的本征函数为 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_\rho$．当这两个核形成一个体系的一部分，例如双原子分子，我們可以組合这两組核的本征函数，以得到体系的核自旋本征函数．特別是有 $\frac{1}{2}\rho(\rho-1)$ 个 $\psi_r(a)\psi_s(b)-\psi_s(a)\psi_r(b)$ 型对核交換反对称的本征函数；类似地有 $\frac{1}{2}\rho(\rho-1)$ 个 $\psi_r(a)\psi_s(b)+\psi_s(a)\psi_r(b)$ 型对核交換对称的本征函数，以及 ρ 个 $\psi_r(a)\psi_r(b)$ 型也对核交換对称的本征函数．分子总共有 $\frac{1}{2}\rho(\rho-1)$ 个反对称的和 $\frac{1}{2}\rho(\rho+1)$ 个对称的核自旋本征函数．必須注意，反对称和对称的本征函数的总和是 ρ^2，和两个核有相同 ρ 值的异核分子的函数数目相同．

其次我們要考虑分子的平动、轉动和振动的本征函数与核有关的对称性質．質量中心的平移运动和核的相对位置无关；本征函数不包含核的坐标，所以对核交換是对称的．轉动本征函数是球諧的．那些 $j=0, 2, 4, 6, \cdots$ 的对核交換是对称的，$j=1, 3, 5, \cdots$ 的对核交換是反对称的．振动本征函数，象 § 2.4 中研究諧振子时规定的型式，也是当 $v=0, 2, 4, \cdots$ 时对核交換对称，而 $v=1, 3, 5, \cdots$ 时是反对称的．

現在对任何給定的核类型，只有那些对核交換是反对称的或者是对称的状态才

是可及的. 已知对奇質量数的原子核有反对称态，对偶質量数的原子核有对称态. 假若原子核被認为只包含質子和中子,就遵从这样的規律:每一可及态的本征函数对电子、質子以及中子等的交換是反对称的.

現在来看这些考虑对处在最低振动态的双原子分子如何应用（同核分子的最低振动态对核交換是对称的). 若分子是异核的,我們已經看到核自旋的考虑仅仅引進一个額外的权重因子 $\rho_a\rho_b$. 同核分子的情况如下:若核有奇質量数,为了得到最終的对核交換是反对称的本征函数，必須把对核交換对称的偶轉动本征函数（$j = 0, 2, 4, \cdots$）与 $\frac{1}{2}\rho(\rho-1)$ 个反对称核函数中的一个組合;而奇轉动函数（$j = 1, 3, 5, \cdots$）与 $\frac{1}{2}\rho(\rho+1)$ 个对称核函数中的一个組合. 这样偶轉动态就有附加权重因子 $\frac{1}{2}\rho(\rho-1)$，而奇轉动态的附加因子是 $\frac{1}{2}\rho(\rho+1)$. 如果質量数是偶的，为了使合成的本征函数对核交換对称,轉动本征函数和核函数就应該以相反的方式組合. 結果偶轉动态有附加权重因子 $\frac{1}{2}\rho(\rho+1)$，奇轉动态的附加因子是 $\frac{1}{2}\rho(\rho-1)$. 最后对轉动与核定向的組合得到下列配分函数:

异核分子:

$$r_n(T) = \rho_a\rho_b \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T}; \tag{5.58}$$

奇質量数的同核分子:

$$r_n(T) = \frac{1}{2}\rho(\rho-1) \sum_{j=0,2,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T} + \\ + \frac{1}{2}\rho(\rho+1) \sum_{j=1,3,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T}; \tag{5.59}$$

偶質量数的同核分子:

$$r_n(T) = \frac{1}{2}\rho(\rho+1) \sum_{j=0,2,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T} + \\ + \frac{1}{2}\rho(\rho-1) \sum_{j=1,3,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T}. \tag{5.60}$$

在沒有核自旋的簡单情形中，$\rho = 1$，这时我們注意到,由于核对称性的要求,使同核分子的交替的轉动态完全消失. 这曾經用 O_2^{16} 的光譜証实过,因为 O^{16} 原子的核是沒有自旋的.

方程(5.58),(5.59)及(5.60)的和的数值曾經有人对完整的 Θ_r/T 范围作过計算并列过表. 我們把这些結果列在表 5.2, 表 5.3 和表 5.4 里. 在一般温度对所有的

表 5.2. 异核双原子分子的轉动能量函数

$$\Theta_r = h^2/8\pi^2 Ak, \quad r = \sum_{j=0,1,2,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T}$$

Θ_r/T	r	$\ln r$	$T\frac{d}{dT}\ln r$	$\frac{d}{dT}\left(T^2\frac{d}{dT}\ln r\right)$
0.02	50.0067	3.9187	0.9933	1.0000
0.04	25.0134	3.2322	0.9866	1.0000
0.06	16.6869	2.8334	0.9799	1.0001
0.08	12.5271	2.5525	0.9732	1.0002
0.10	10.0508	2.3360	0.9664	1.0002
0.15	6.7432	1.9475	0.9495	1.0006
0.20	5.3476	1.6766	0.9324	1.0010
0.25	4.3508	1.4704	0.9151	1.0016
0.30	3.6883	1.3052	0.8976	1.0025
0.35	3.2155	1.1680	0.8802	1.0034
0.40	2.8623	1.0516	0.8624	1.0047
0.45	2.5885	0.9511	0.8445	1.0061
0.50	2.3703	0.8630	0.8263	1.0084
0.60	2.0455	0.7156	0.7892	1.014
0.70	1.8164	0.5968	0.7702	1.024
0.80	1.6473	0.4992	0.7110	1.036
0.90	1.5186	0.4178	0.6691	1.055
1.00	1.4184	0.3496	0.6252	1.0733
1.1	1.3392	0.2921	0.5797	1.0879
1.2	1.2759	0.2436	0.5330	1.0968
1.3	1.2249	0.2028	0.4860	1.0955
1.4	1.1855	0.1702	0.4388	1.0787
1.5	1.1500	0.1397	0.3945	1.0568
1.6	1.1226	0.1134	0.3515	1.0197
1.7	1.1003	0.0956	0.3111	0.9727
1.8	1.0821	0.0789	0.2737	0.9178
1.9	1.0672	0.0650	0.2396	0.8575
2.0	1.0549	0.0535	0.2087	0.7940
2.2	1.0368	0.0301	0.1564	0.6651
2.4	1.0247	0.0244	0.1157	0.5424
2.6	1.0165	0.0165	0.0847	0.4332
2.8	1.0111	0.0111	0.0614	0.3404
3.0	1.0074	0.0074	0.0443	0.2638

双原子分子,甚至极低温度的不含氫的双原子分子,我們可以利用 $\Theta_r \ll T$ 的近似公式. 可以証明,当 $\Theta_r \ll T$ 时,我們有高度准确的公式:

表 5.3. 同核双原子分子轉动能量函数

$$\Theta_r = h^2/8\pi^2 Ak, \quad Q_1 = \sum_{j=0,2,4,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T}$$

Θ_r/T	Q_1	$\ln Q_1$	$T\frac{d}{dT}\ln Q_1$	$\frac{d}{dT}\left(T^2\frac{d}{dT}\ln Q_1\right)$
0.08	6.2636	1.8593	0.9732	—
0.10	5.0254	1.6429	0.9664	—
0.15	3.3716	1.2543	0.9495	—
0.20	2.6739	0.9835	0.9318	—
0.25	2.1766	0.7778	0.9098	1.040
0.30	1.8492	0.6148	0.8772	1.117
0.35	1.6205	0.4827	0.8290	1.287
0.40	1.4566	0.3761	0.7659	1.3429
0.45	1.3371	0.2904	0.6859	1.4287
0.50	1.2493	0.2218	0.6010	1.4648
0.60	1.1367	0.1281	0.4332	1.3770
0.70	1.0750	0.0723	0.3254	1.1458
0.80	1.0411	0.0403	0.1897	0.8748
0.90	1.0226	0.0223	0.1193	0.6298
1.00	1.0124	0.0123	0.0734	0.4353
1.10	1.0068	0.0068	0.0446	0.2923
1.20	1.0037	0.0037	0.0268	0.1921
1.30	1.0020	0.0020	0.0159	0.1241
1.40	1.0011	0.0011	0.0094	0.0791
1.50	1.0006	0.0006	0.0055	0.0499

$$\sum_{j=0,2,\cdots}^{\infty} (2j+1)\, e^{-j(j+1)\Theta_r/T} = \sum_{j=1,3,\cdots}^{\infty} (2j+1)\, e^{-j(j+1)\Theta_r/T} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{j=0,1,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T}, \tag{5.61}$$

結果轉动与核自旋組合的配分函数 $r_n(T)$ 就有下列形式：

异核分子：

$$r_n(T) = r(T)\rho_a\rho_b, \tag{5.62}$$

同核分子：

$$r_n(T) = \frac{1}{2}r(T)\rho^2, \tag{5.63}$$

其中 $r(T)$ 被定义为

$$r(T) = \sum_{j=0,1,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T}. \tag{5.64}$$

表 5.4. 同核双原子分子轉动能量函数

$$\Theta_r = h^2/4\pi^2 Ak,\quad Q_2 = \sum_{j=1,3,5,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T}$$

Θ_r/T	Q_2	$\ln Q_2$	$T\frac{d}{dT}\ln Q_2$	$\frac{d}{dT}\left(T^2\frac{d}{dT}\ln Q_2\right)$
0.08	6.2636	1.8593	0.9732	—
0.10	5.0254	1.6429	0.9664	—
0.15	3.3716	1.2543	0.9494	—
0.20	2.6737	0.9835	0.9332	0.998
0.25	2.1742	0.7766	0.9204	0.963
0.30	1.8390	0.6092	0.9182	0.8869
0.35	1.5950	0.4469	0.9322	0.7705
0.40	1.4057	0.3405	0.9645	0.6347
0.45	1.2513	0.2242	1.0138	0.5247
0.50	1.1210	0.1142	1.0774	0.3816
0.60	0.9088	−0.0956	1.2345	0.2059
0.70	0.7414	−0.2993	1.4149	0.1038
0.80	0.6062	−0.5006	1.6063	0.0500
0.90	0.4960	−0.7011	1.8026	0.0233
1.00	0.4061	−0.9012	2.0010	0.0106

这一分析要求增加一个轉动着的同核分子的状态分类．迄今我們是把原子核作为无結构質点处理的，这种作法已經被証实是不恰当的．当核有 ρ 个可能取向，就必須給它以 ρ 倍于对无結构質点所用的权重． 双原子分子由于核定向就有权重 $\rho_a\rho_b$．对同核分子附加的因子 ρ^2、由于核的对称性要求輪流地化为 $\frac{1}{2}\rho(\rho-1)$ 和 $\frac{1}{2}\rho(\rho+1)$，并与 $\frac{1}{2}\rho^2$ 等效，除非温度极低．从 ρ^2 减少至 $\frac{1}{2}\rho^2$ 是引入經典統計的对称数 σ 的量子力学类同語．

于是我們定义同核分子的对称数是 2，异核分子则为 1． 现在可以把 (5.62)，(5.63) 合并成一个公式：

$$r_n(T) = r(T)\rho_a\rho_b/\sigma, \qquad (5.65)$$

其中 $r(T)$ 仍由(5.64)确定．利用(5.54)对 $r(T)$ 的公式，我們就有

$$r_n(T) = \frac{T}{\Theta_r}\left\{1 + \frac{1}{3}\frac{\Theta_r}{T} + \frac{1}{15}\frac{\Theta_r^2}{T^2} + O\left(\frac{\Theta_r^3}{T^3}\right)\right\}\frac{\rho_a\rho_b}{\sigma} \qquad (\Theta_r \ll T). \quad (5.66)$$

上述关于最低振动态的双原子分子的討論可以同样应用于任一偶振动能級．但是奇振动态的本征函数对核交换是反对称的（如果是同核分子）、所以轉动和自旋的本征函数应按相反方式組合． 因子 $\frac{1}{2}\rho(\rho-1)$ 和 $\frac{1}{2}\rho(\rho+1)$ 的地位就应該互

换。对最常见的情形 $\Theta_r \ll T$，最后結果仍然是 $\rho^2 r(T)$ 除以对称数 2（当两个核相同时）。

我們在这里还必須指出，(5.59)和(5.60)公式中有一个基本的假設：那就是所有各种能态之間都能相互轉换。但实际上未必如此，如普通氫气中就有两种分子：一种是仲氫，它的两个氫核（$\rho = 2$）自旋方向相反，在最低振动态时，即低温时是奇轉动态；一种是正氫，它的两个氫核自旋方向相同，在最低振动态时是偶轉动态。仲氫和正氫之間的相互轉换非常慢，在一般測試时間里，仲氫和正氫之間簡直沒有轉换，而可以当作是互不相干的两种气体。仲氫的核权重是 $\frac{1}{2}\rho(\rho - 1) = 1$，它的轉动配分函数是（见表 5.3）

$$r_p(T) = 1 \sum_{j=0,2,4,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T} = 1Q_1\left(\frac{\Theta_r}{T}\right),$$

正氫的核权重是 $\frac{1}{2}\rho(\rho + 1) = 3$，它的轉动配分函数是（见表 5.4）

$$r_0(T) = 3 \sum_{j=1,3,5,\cdots}^{\infty} (2j+1)e^{-j(j+1)\Theta_r/T} = 3Q_2\left(\frac{\Theta_r}{T}\right).$$

从核权重看，我們知道氫是 1/4 仲氫和 3/4 正氫的混合物，因此在低温时，氫的分子定积比热 C_V 是

$$\frac{C_V}{k} = \frac{3}{2} + \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial T}\left(T^2\frac{\partial \ln Q_1}{\partial T}\right) + \frac{3}{4}\frac{\partial}{\partial T}\left(T^2\frac{\partial \ln 3Q_2}{\partial T}\right).$$

这与实驗数值完全相符合。

HD 是异核分子，不产生这样的問題。D_2 即氘气，与氫气一样，也有仲氘与正氘之别，可以用同样的方法处理，只不过 D 的 $\rho = 3$。

5.11. 单原子分子的修正公式

如果我們希望使 § 5.7 中单原子分子的公式和双原子分子的一致，只要引进核本征函数的可能数目 ρ。于是单原子分子的完整配分函数是

$$f(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3} v_0\rho, \tag{5.67}$$

单原子分子的气体有自由能

$$F = NkT\left\{\ln\frac{N}{V} - 1\right\} - \frac{3}{2}NkT\ln T - NkT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}v_0\rho\right\}. \tag{5.68}$$

化学势

$$\mu = kT\ln\frac{N}{V} - \frac{3}{2}kT\ln T - kT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}v_0\rho\right\} =$$
$$= kT\ln p - \frac{5}{2}kT\ln T - kT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}k}{h^3}v_0\rho\right\}, \tag{5.69}$$

絕对活度

$$\lambda = pT^{-5/2}\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}v_0\rho}. \tag{5.70}$$

5.12. 常温时双原子分子热力学函数的計算公式

当我們考虑了核自旋和对称性,双原子分子的完整配分函数变成

$$f(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}r_n(T)v_0,$$

其中 $r_n(T)$ 由公式(5.58)—(5.60)中的一个給定. 在中温 $\Theta_r \ll T$, 我們能够用(5.66), 那么,

$$f(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}r(T)v_0\frac{\rho_a\rho_b}{\sigma} =$$
$$= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}\frac{T}{\Theta_r}\left\{1+\frac{1}{3}\frac{\Theta_r}{T}+\frac{1}{15}\frac{\Theta_r^2}{T^2}+O\left(\frac{\Theta_r^3}{T^3}\right)\right\}v_0\frac{\rho_a\rho_b}{\sigma}. \tag{5.71}$$

更进一步,除非分子的轉动慣量很小,我們可以取 $r(T)$ 的第一項,

$$f(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}\frac{8\pi^2AkT}{h^2}v_0\frac{\rho_a\rho_b}{\sigma}. \tag{5.72}$$

按照方程(4.188), 自由能

$$F = NkT\left\{\ln\frac{N}{V}-1\right\} - \frac{5}{2}NkT\ln T - NkT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\frac{8\pi^2Ak}{h^2}v_0\frac{\rho_a\rho_b}{\sigma}\right\}. \tag{5.73}$$

于是,能量

$$E = -T^2\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = \frac{5}{2}NkT, \tag{5.74}$$

化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = kT\ln\frac{N}{V} - \frac{5}{2}kT\ln T - kT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\frac{8\pi^2Ak}{h^2}v_0\frac{\rho_a\rho_b}{\sigma}\right\} =$$
$$= kT\ln p - \frac{7}{2}kT\ln T - kT\ln\left\{\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}\frac{8\pi^2Ak}{h^2}v_0\frac{\rho_a\rho_b}{\sigma}\right\}, \tag{5.75}$$

絕对活度

$$\lambda = pT^{-7/2}\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}\frac{h^2}{8\pi^2 Ak}\frac{\sigma}{\rho_a\rho_b}. \tag{5.76}$$

最后，双原子气体的定容分子热容量

$$C_V = \frac{5}{2}k, \tag{5.77}$$

而定压分子热容量

$$C_P = \frac{7}{2}k. \tag{5.78}$$

只要 $T \gg \Theta_r$，这些經典公式就很精确．当 Θ_r/T 与 1 相比不能忽略的时候，我們要用(5.71)代替(5.72)的配分函数．这使(5.73)的自由能增加了下列几項：

$$NkT\ln\left\{1+\frac{1}{3}\frac{\Theta_r}{T}+\frac{1}{15}\frac{\Theta_r^2}{T^2}+O\left(\frac{\Theta_r^3}{T^3}\right)\right\}=$$
$$=-Nk\Theta_r\left\{\frac{1}{3}+\frac{1}{90}\frac{\Theta_r}{T}+O\left(\frac{\Theta_r^2}{T^2}\right)\right\} \qquad (\Theta_r \ll T). \tag{5.79}$$

由此推导的能量和热容量是

$$\frac{E}{N} = -\frac{T^2}{N}\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = \frac{5}{2}kT + k\Theta_r\left\{\frac{1}{3}+\frac{1}{45}\frac{\Theta_r}{T}+O\left(\frac{\Theta_r^2}{T^2}\right)\right\} \qquad (\Theta_r \ll T), \tag{5.80}$$

$$C_V = \frac{1}{N}\frac{\partial E}{\partial T} = k\left\{\frac{5}{2}+\frac{1}{45}\frac{\Theta_r^2}{T^2}+O\left(\frac{\Theta_r^3}{T^3}\right)\right\} \qquad (\Theta_r \ll T). \tag{5.81}$$

注意 C_V 与上述的經典值 $\frac{5}{2}k$ 很接近．必須着重指出，除非 $\Theta_r \ll T$，我們不能应用(5.80)和(5.81)．实际上 Θ_r 必須小于 $\frac{1}{4}T$，这些公式才精确．

在更低得多的温度例如 $T \ll \Theta_r$ 时，轉动配分函数化为最低項．它对分子热容的貢献 C^{rot} 降为零，而 C_V 就变成 $\frac{3}{2}k$．在中間温度沒有 C^{rot} 的簡单公式．

在两个轉动自由度是經典的，而振动自由度是不激发的温度下，我們有 C_V 和 C_P 的公式(5.77)和(5.78)，它們的比值

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.4. \tag{5.82}$$

表 5.5 中的数据指出这一数值和很多双原子分子在很广的温度范围内的实驗相符合．

对低温时的氫分子和氘分子，公式(5.59)和(5.60)不能直接应用，原因是如前所述，具有反对称自旋本征函数的結构(仲氫，仲氘)到具有对称自旋本征函数的結构(正

氫，正氘）的轉化，相对于实驗时間來說是极其慢的．氫与氘的这两种形式都应該考虑为不同的气体．

表 5.5．双原子气体的 c_P 和 γ 值

理論値：$c_P/k=3.5$，$\gamma=1.40$

物　質	Θ_r（度）	$\Theta_v/10^3$（度）	溫度（°K）	c_P/k 測定値	γ 測定値
H_2	85.4	6.10	289	3.45	—
N_2	2.86	3.34	293	3.51	—
			92	3.38	—
O_2	2.07	2.23	293	3.51	—
			197	3.43	—
			92	3.47	—
CO	2.77	3.07	291	3.52	—
			93	3.40	—
NO	2.42	2.69	288	3.64	—
HCl	15.2	4.14	290—373	—	1.39
HBr	12.1	3.7	284—373	—	1.43
HI	9.0	3.2	293—373	—	1.40

5.13. 振动自由度

在高溫时，一个双原子分子的振动自由度將被激发．作为粗糙的近似，我們假定振动和轉动彼此独立无关，分子愈硬，振动頻率愈高，这一近似愈好．我們也可以假定振动属于頻率为 ν 的諧振子，但因为能量 χ 將使分子离解，不可能有多于 p 个的分子状态．自然，实际上能級的間隔不是相等的，而是愈近极限，χ 愈密，如 § 2.16 所示．不过作为一級近似，这一假定还是充分的．这时我們取最低振动态（不是一个不运动的状态）的能量为零，振动配分函数將是

$$q(T)=\sum_{v=0}^{p-1}e^{-vh\nu/kT}=\frac{1-e^{-ph\nu/kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}. \tag{5.83}$$

假若 χ 或 $ph\nu$ 远比 $h\nu$ 大，就有一个相当大的 T 值范围，其中 $e^{-ph\nu/kT}$ 与 1 相比可以略去，而 $e^{-h\nu/kT}$ 却不能．对于这样的溫度，$q(T)$ 化为諧振子的配分函数，

$$q(T)=(1-e^{-h\nu/kT})^{-1}, \tag{5.84}$$

超过这一温度范围，(5.84) 公式也是更准确的振动配分函数的很好近似．当我們用这一形式的振动配分函数，就得到振动对 N 个分子的能量的平衡貢献：

$$E^{vib}=NkT^2\frac{\partial\ln q(T)}{\partial T}=N\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}, \tag{5.85}$$

它具有下列两种极限形式：

$$\left.\begin{aligned} &E^{\text{vib}} = 0 \qquad (kT \ll h\nu), \\ &E^{\text{vib}} = NkT - N\frac{1}{2}h\nu + O(1/T) \qquad (kT \gg h\nu). \end{aligned}\right\} \tag{5.86}$$

如果我們取的能量零点不是最低量子态，而是最小势能位置上的静止态，振动配分函数变成

$$q(T) = e^{-\frac{1}{2}h\nu/kT}(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} = \frac{1}{2\sinh\left(\frac{1}{2}h\nu/kT\right)}. \tag{5.87}$$

現在振动对能量的貢献是

$$E^{\text{vib}} = NkT^2\frac{\partial \ln q(T)}{\partial T} = NkT\frac{\left(\frac{1}{2}h\nu/kT\right)\cosh\left(\frac{1}{2}h\nu/kT\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}h\nu/kT\right)}, \tag{5.88}$$

其极限形式为

$$\left.\begin{aligned} &E^{\text{vib}} = N\frac{1}{2}h\nu \qquad (kT \ll h\nu), \\ &E^{\text{vib}} = NkT + O(1/T) \qquad (kT \gg h\nu). \end{aligned}\right\} \tag{5.89}$$

公式(5.89)說明絕对零度时的振动能（零点能）等于最低能級的振动能；这可以叫作振子的殘余能．比較(5.86)和(5.89)，它們各代表平衡位置的静止态与最低量子态取作能量零点的情形，在前一情形中，振动能的經典值 NkT 的精确性要高些．

5.14. 高溫下的双原子气体

在高溫情况下，由于引进振动配分函数，我們能够改善以前的双原子分子公式．在 10000°K 以下，通常除了平动、轉动和振动外，就沒有其他的自由度对配分函数有貢献．利用(5.84)的振动配分函数，我們得到合成的配分函数

$$f(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}\frac{8\pi^2 AkT}{h^2}(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}\upsilon_0\frac{\rho_a\rho_b}{\sigma}. \tag{5.90}$$

必須着重指出，这里取的能量零点是分子的最低量子态．

現在我們有自由能

$$F = NkT\left(\ln\frac{N}{V} - 1\right) - \frac{5}{2}NkT\ln T + NkT\ln(1 - e^{-h\nu/kT}) - \\ - NkT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\frac{8\pi^2 Ak}{h^2}\upsilon_0\frac{\rho_a\rho_b}{\sigma}\right\}, \tag{5.91}$$

于是,化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = kT \ln \frac{N}{V} - \frac{5}{2} kT \ln T + kT \ln (1 - e^{-h\nu/kT}) -$$
$$- kT \ln \left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 Ak}{h^2} v_0 \frac{\rho_a\rho_b}{\sigma}\right\} =$$
$$= kT \ln p - \frac{7}{2} kT \ln T + kT \ln (1 - e^{-h\nu/kT}) -$$
$$- kT \ln \left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}k}{h^3} \frac{8\pi^2 Ak}{h^2} v_0 \frac{\rho_a\rho_b}{\sigma}\right\}, \tag{5.92}$$

能量(参考最低振动态为零)

$$E = -T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T} = N\left\{\frac{5}{2} kT + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}\right\}, \tag{5.93}$$

分子热容量

$$C_V = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = k\left\{\frac{5}{2} + \left(\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \Big/ \sinh^2\left(\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)\right\}. \tag{5.94}$$

表 5.6. 爱因斯坦函数

$$\mathscr{E} = \left\{\frac{\left(\frac{1}{2}\frac{\Theta_v}{T}\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\frac{\Theta_v}{T}\right)}\right\}^2$$

Θ_v/T	$\mathscr{E}$	Θ_v/T	$\mathscr{E}$	Θ_v/T	$\mathscr{E}$	Θ_v/T	$\mathscr{E}$
0.001	1.0000	0.80	0.9484	1.70	0.7903	3.40	0.4128
0.005	1.0000	0.85	0.9420	1.75	0.7796	3.60	0.3743
0.010	1.0000	0.90	0.9353	1.80	0.7688	3.80	0.3381
0.050	0.9998	0.95	0.9282	1.85	0.7578	4.00	0.3041
0.10	0.9992	1.00	0.9207	1.90	0.7467	4.20	0.2726
0.15	0.9981	1.05	0.9130	1.95	0.7354	4.40	0.2437
0.20	0.9967	1.10	0.9050	2.00	0.7241	4.60	0.2169
0.25	0.9948	1.15	0.8967	2.10	0.7013	4.80	0.1927
0.30	0.9925	1.20	0.8882	2.20	0.6783	5.00	0.1707
0.35	0.9898	1.25	0.8795	2.30	0.6553	5.20	0.1507
0.40	0.9868	1.30	0.8706	2.40	0.6320	5.40	0.1328
0.45	0.9832	1.35	0.8613	2.50	0.6089	5.60	0.1168
0.50	0.9794	1.40	0.8516	2.60	0.5859	5.80	0.1024
0.55	0.9752	1.45	0.8417	2.70	0.5630	6.00	0.0898
0.60	0.9705	1.50	0.8318	2.80	0.5404	6.50	0.0636
0.65	0.9655	1.55	0.8218	2.90	0.5182	7.00	0.0446
0.70	0.9602	1.60	0.8115	3.00	0.4963	7.50	0.0310
0.75	0.9544	1.65	0.8010	3.20	0.4536		

我們为了书写上的簡便，常常引入一个温度 Θ，它与能量的关系是 $\Theta=\epsilon/k$. 实际上在討論轉动时，我們已經用了这样一个温度 Θ_r. 現在我們定义 Θ_v 如下：

$$k\Theta_v=h\nu. \tag{5.95}$$

我們可以把 Θ_v 叫做振子的特性温度. 由光譜数据得到的 Θ_v 列在表 5.5 中. 以 Θ_v 换置，(5.94) 可以写成

$$\frac{C_p}{k}-\frac{7}{2}=\frac{C_v}{k}-\frac{5}{2}=\left\{\frac{\frac{1}{2}\frac{\Theta_v}{T}}{\sinh\left(\frac{1}{2}\frac{\Theta_v}{T}\right)}\right\}^2=\mathscr{E}\left(\frac{\Theta_v}{T}\right), \tag{5.96}$$

其中 $\mathscr{E}\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)$ 是所謂的爱因斯坦函数，列举在表 5.6 中. 我們用 C^{vib} 表示振动自由度对分子热容的貢献，那么

$$\left.\begin{aligned}C^{\text{vib}}/k&=0 \qquad (T\ll\Theta_v),\\ C^{\text{vib}}/k&=1 \qquad (T\gg\Theta_v).\end{aligned}\right\} \tag{5.97}$$

值得注意的是本节中所用的近似方法使高温时双原子分子的热容成为变数 T/Θ_v 的函数. 也就是公式(5.96)对所有的双原子分子通用.

5.15. 非諧性和相互作用的校正

前几节的計算仅是某种意义上的近似，因为我們忽略了分子振动的非諧性以及振动和轉动的相互作用. 在 § 2.16 中，我們曾經作过双原子分子能級的較准确計算，給出有量子数 v 和 j 的能态 $\epsilon_{v,j}$ 的表示式(2.137). 令最低量子态的能量为零，則它的形式是

$$\frac{\epsilon_{v,j}}{hc}=v\omega^*-v(v-1)x^*\omega^*+j(j+1)B_0-j^2(j+1)^2D_0-vj(j+1)\alpha_e, \tag{5.98}$$

其中常数 ω^*, x^*, B_0, D_0 与 α_e 由 (2.135) 和 (2.138) 确定. 前面的近似計算相当于 x^*, D_0 和 α_0 都等于零的情形. 实际上它們不等于零，但是相当小. 因此我們要校正前面的公式. 由(5.98)得

$$\frac{\epsilon_{v,j}}{kT}=\frac{\Theta_v}{T}\{v-x^*v(v-1)\}+\frac{\Theta_r}{T}j(j+1)\{1-4\gamma^2j(j+1)-\delta v\}, \tag{5.99}$$

Θ_v 是振动的特性温度，Θ_r 是轉动的特性温度，γ 和 δ 是无量綱参数，它們被規定为

$$\Theta_v=\frac{h\nu}{k}=\frac{h\omega^*c}{k},\ \ \Theta_r=\frac{B_0hc}{k}=\frac{B_0hc}{k}\left(1-\frac{\alpha_e}{2B_e}\right), \tag{5.100}$$

$$4\gamma^2=\frac{D_0}{B_0}=\frac{D_e}{B_0}\cong\frac{D_e}{B_e},\ \ \delta=\frac{\alpha_e}{B_0}\cong\frac{\alpha_e}{B_e}. \tag{5.101}$$

我們看到特性振动温度 Θ_v 和以前相同，但是特性轉动温度 Θ_r 和 (5.53) 稍微有些不同，在 (5.53) 中，A 不是平衡轉动慣量 I_e. 三个无量綱参数 x^*, γ^2 和 δ 都远比 1 小.

量子数为 v, j 的振-轉态有权重 $2j+1$，因此内部自由度（不包括电子能级）的配分函数 $j(T)$ 是

$$j(T) = \sum_v \sum_j (2j+1) e^{-\epsilon_{v,j}/kT}, \tag{5.102}$$

其中求和伸展至所有 $\epsilon_{v,j}$ 小于离解能的 v, j 可能値. 由 (5.99)，显然 v 和 j 不能伸展到无穷，甚至在較高些的温度，也很少占据高能量状态，因此用一近似計算已够满意. 对于低量子数，我們利用 x^*, γ^2, δ 都远小于 1 这一事实，得到

$$\begin{aligned} e^{-\epsilon_{v,j}/kT} &= e^{-\left[\frac{\Theta_v}{T}v + \frac{\Theta_r}{T}j(j+1)\right]} \exp\Big[x^* v(v-1)\frac{\Theta_v}{T} + \\ &\quad + \{4\gamma^2 j^2(j+1)^2 + \delta v j(j+1)\}\frac{\Theta_r}{T}\Big] \cong \\ &\cong e^{-\left[\frac{\Theta_v}{T}v + \frac{\Theta_r}{T}j(j+1)\right]}\Big[1 + x^* v(v-1)\frac{\Theta_v}{T} + \\ &\quad + \{4\gamma^2 j^2(j+1)^2 + \delta v j(j+1)\}\frac{\Theta_r}{T}\Big]. \end{aligned}$$

用能級的这一近似形式，我們可以对 v, j 的所有非負値求(5.102)的 $j(T)$ 而不致产生严重的誤差. 因而

$$\begin{aligned} j(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{\Theta_v}{T}v} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)\Big[1 + x^* v(v-1)\frac{\Theta_v}{T} + \\ + \{4\gamma^2 j^2(j+1)^2 + \delta v j(j+1)\}\frac{\Theta_r}{T}\Big] e^{-\frac{\Theta_r}{T}j(j+1)}. \end{aligned} \tag{5.103}$$

对 j 的求和可由欧拉-麦克劳林公式計算 [見(4.91)]:

$$\begin{aligned} &\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\Big[1 + x^* v(v-1)\frac{\Theta_v}{T} + \{4\gamma^2 j^2(j+1)^2 + \delta v j(j+1)\}\frac{\Theta_r}{T}\Big] e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} \cong \\ &\cong \int_0^\infty \Big[1 + x^* v(v-1)\frac{\Theta_v}{T} + \{4\gamma^2 z^2 + \delta v z\}\frac{\Theta_r}{T}\Big] e^{-z\frac{\Theta_r}{T}} dz + \frac{1}{2} - \frac{1}{6} = \\ &= \frac{T}{\Theta_r}\int_0^\infty \Big[1 + x^* v(v-1)\frac{\Theta_v}{T} + \Big\{4\gamma^2\frac{T}{\Theta_r}\eta^2 + \delta v\eta\Big\}\Big] e^{-\eta} d\eta + \frac{1}{3} = \\ &= \frac{T}{\Theta_r}\Big[1 + x^* v(v-1)\frac{\Theta_v}{T} + 8\gamma^2\frac{T}{\Theta_r} + \delta v\Big] + \frac{1}{3}. \end{aligned}$$

因此最后有

$$j(T)=\sum_{v=0}^{\infty}\frac{T}{\Theta_r}\left[8\gamma^2\frac{T}{\Theta_r}+1+\frac{1}{3}\frac{\Theta_r}{T}+\left(\delta-x^*\frac{\Theta_v}{T}\right)v+x^*\frac{\Theta_v}{T}v^2\right]e^{-v\frac{\Theta_v}{T}}.$$

但是我們知道，

$$\sum_{v=0}^{\infty}ve^{-v\frac{\Theta_v}{T}}=-\frac{\partial}{\partial\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)}\sum_{v=0}^{\infty}e^{-v\frac{\Theta_v}{T}}=\frac{e^{-\Theta_v/T}}{(1-e^{-\Theta_v/T})^2}$$

和

$$\sum_{v=0}^{\infty}v^2e^{-v\frac{\Theta_v}{T}}=\frac{\partial^2}{\partial\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2}\sum_{v=0}^{\infty}e^{-v\frac{\Theta_v}{T}}=\frac{e^{-\Theta_v/T}}{(1-e^{-\Theta_v/T})^2}+\frac{2e^{-2\Theta_v/T}}{(1-e^{-\Theta_v/T})^3}.$$

因此内部配分函数为

$$j(T)=\frac{T/\Theta_r}{1-e^{-\Theta_v/T}}\left[\frac{8\gamma^2T}{\Theta_r}+1+\frac{1}{3}\frac{\Theta_r}{T}+\frac{\delta}{e^{\Theta_v/T}-1}+\frac{2x^*\frac{\Theta_v}{T}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2}\right].\tag{5.104}$$

当非諧性和相互作用都不存在时，(5.104)的結果与前面的近似公式一样．让我們用 $j_0(T)$ 表示沒有非諧性和相互作用的内部配分函数，我們可以写

$$j(T)=j_0(T)j_c(T),\tag{5.105}$$

$j_c(T)$ 就是校正因子．按照(5.104)近似公式，

$$j_c(T)=\left[\frac{8\gamma^2T}{\Theta_r}+1+\frac{\delta}{e^{\Theta_v/T}-1}+\frac{2x^*\frac{\Theta_v}{T}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2}\right],\tag{5.106}$$

我們有

$$\ln j_c(T)\cong\frac{8\gamma^2T}{\Theta_r}+\frac{\delta}{e^{\Theta_v/T}-1}+\frac{2x^*\frac{\Theta_v}{T}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2}.\tag{5.107}$$

有了这一公式，我們就能够計算任一热力学函数因非諧性和振-轉相互作用产生的校正．例如对系集能量的校正，

$$\Delta E=NkT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln j_c(T)=NkT\left[\frac{8\gamma^2T}{\Theta_r}+\delta\frac{\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2}+\right.$$

$$\left.+2x^*\left\{\frac{2\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^3}-\frac{\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2}\right\}\right],\tag{5.108}$$

参数 Θ_v, Θ_r, γ, δ 和 x^* 的数值可查閱分子光譜的著作[1]. 作了这样的校正以后，一般的理論和实驗数据甚至在高温时也很好地符合. 不符合的是电子热的貢献不能忽略的情形，我們将在下节中进行討論.

5.16. 电子的貢献

如 § 5.5 中已經叙述过的，除了最低能級以外，还可能有其他电子能級对配分函数有显著的貢献，例如，当正常态是多重态的几个状态中的一个时. 我們考虑一个特殊情形，其中正常态是二重态中的一个. 显然这可以推广到三重态或更多重态的情形. 正常态应当是二重态中能量較低的态，为了方便起見，我們取它的能量为零. 令二重态中較高态的能量为 ϵ_1. 于是电子配分函数是

$$e(T) = v_0 + v_1 e^{-\epsilon_1/kT}, \tag{5.109}$$

其中 v_0 和 v_1 是这两个态的权重. 結果自由能是

$$F^{el} = -NkT \ln(v_0 + v_1 e^{-\epsilon_1/kT}), \tag{5.110}$$

能量将包含附加項

$$E^{el} = -\frac{T^2\partial(F^{el}/T)}{\partial T} = \frac{N\epsilon_1}{1 + (v_0/v_1)e^{\epsilon_1/kT}}. \tag{5.111}$$

分子热容量包含

$$C^{el} = \frac{1}{N}\frac{\partial E^{el}}{\partial T} = k\frac{(\epsilon_1/kT)^2}{\{1 + (v_0/v_1)e^{\epsilon_1/kT}\}\{1 + (v_1/v_0)e^{-\epsilon_1/kT}\}}. \tag{5.112}$$

这种例子表示在图 5.1 中. 由(5.112)很清楚，当 kT/ϵ_1 很大或很小时，C^{el} 都等于零，只有当 kT 和 ϵ_1 同数量級时 C^{el} 才显著. 当 $kT \ll \epsilon_1$，二重态的較高态可以忽略；当 $kT \gg \epsilon_1$，两个态的区別可以忽略，并且組合成的多重态可作为权重 $v_0 + v_1$ 的单态.

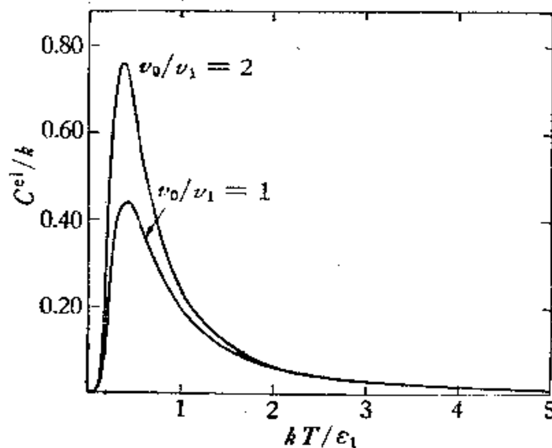


图 5.1.

我們可以对一氧化氮 (NO) 应用这些公式，它的 $^2\Pi_{1/2}$ 属于二重态 $^2\Pi_{1/2,3/2}$，每个态的电子权重都是 2.

1) 例如 G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structures" (Prentice-Hall), 1939, p. 121.

于是(5.112)給出

$$C^{el}/k = \frac{(\epsilon_1/2kT)^2}{\cosh^2(\epsilon_1/2kT)},$$

当 $\epsilon_1/kT = 2.4$ 时有极大值. 对 NO 我們有 $\epsilon_1/k = 178°K$. 因此热容 C^{el} 的极大值发生在 74°K 附近. 但是接近这一温度时，轉动自由度已完全激发而振动自由度还沒有激发，因此分子热容量的变化只能是由于 C^{el} 的緣故. 在 74°K 以上，我們可以預期 NO 的分子热容量随温度降低，这已由实驗証实了，見图 5.2.

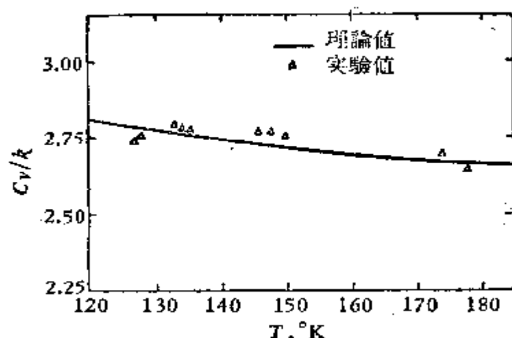


图 5.2.

氧分子的基态 $^3\Sigma$ 是三重的，但是要在 4°K 以下，态間的間隔才显著，因此用热学或热力学方法不能察觉. 在常温时可以認为氧分子处在权重为 3 的退化态，而且沒有多重性对热容的电子貢献. 在很高的温度时，由于 $^1\Delta$ 态的存在，可以察觉电子能級对热容的貢献. $^3\Sigma$ 态的权重是 3 而 $^1\Delta$ 态的权重是 2，所以电子配分函数是

$$e(T) = 3 + 2e^{-\epsilon_1/kT}, \tag{5.113}$$

其中 ϵ_1 表示 $^1\Delta$ 能級和 $^3\Sigma$ 能級的能量差. ϵ_1 的实驗值是 0.97 电子伏特，所以 $\epsilon_1/k = 1.13 \times 10^4$ 度. 于是公式(5.112)指出，在几千度温度时才会有显著的电子热，实际上在实驗中也发现如此.

5.17. 刚体的轉动自由度

多原子分子可以分成两种类型：綫性与非綫性，它們按照所有核的平衡位置是否在一直綫上而定. 对两种类型轉动自由度实际上是經典的. 对綫性分子只有两个經典的轉动自由度，而轉-核配分函数与双原子分子有同样的形式，在分母中有对称数 σ，当分子是中心对称时 $\sigma = 2$，如不是中心对称的則等于 1. 因此

$$r_n(T) = r(T)\frac{\Pi\rho}{\sigma} = \frac{8\pi^2 AkT}{h^2}\frac{\Pi\rho}{\sigma}, \tag{5.114}$$

其中 $\Pi\rho$ 表示分子中各个核的自旋权重的乘积.

另一方面，非綫性的刚性分子有三个經典的轉动自由度，我們必須重新考虑它的配分函数. 我們将只考虑經典形式. 我們知道，具有主軸轉动慣量 A, B, C 的刚体

轉动可以用三个欧拉角[1] θ, ϕ, ψ 和它們的共轭动量 p_θ, p_ϕ, p_ψ 来描述. 依照欧拉角的定义,轉动动能 ϵ 可以用三个主轴轉动慣量和三个角速度 $\dot\theta$, $\dot\phi$ 及 $\dot\psi$ 来表示,

$$\epsilon = \frac{1}{2}\{A(\dot\phi\sin\theta\cos\psi - \dot\theta\sin\psi)^2 + B(\dot\phi\sin\theta\sin\psi + \dot\theta\cos\psi)^2 + \\ + C(\dot\phi\cos\theta + \dot\psi)^2\},$$

$\dot\theta$, $\dot\phi$ 及 $\dot\psi$ 的共轭动量是 p_θ, p_ϕ 及 p_ψ, 它們的公式是

$$p_\theta = \frac{\partial\epsilon}{\partial\dot\theta} = A(\dot\phi\sin\theta\cos\psi - \dot\theta\sin\psi)(-\sin\psi) + \\ + B(\dot\phi\sin\theta\sin\psi + \dot\theta\cos\psi)\cos\psi,$$

$$p_\phi = \frac{\partial\epsilon}{\partial\dot\phi} = A(\dot\phi\sin\theta\cos\psi - \dot\theta\sin\psi)\sin\theta\cos\psi + \\ + B(\dot\phi\sin\theta\sin\psi + \dot\theta\cos\psi)\sin\theta\sin\psi + C(\dot\phi\cos\theta + \dot\psi)\cos\theta,$$

$$p_\psi = \frac{\partial\epsilon}{\partial\dot\psi} = C(\dot\phi\cos\theta + \dot\psi).$$

因此,我們可以把动量公式中的 $\dot\theta$, $\dot\phi$ 及 $\dot\psi$ 用 p_θ, p_ϕ, p_ψ 和角 θ, ϕ, ψ 的函数来代替,从而得到哈密尔頓的动量表示式:

$$\epsilon = \frac{1}{2A\sin^2\theta}\{(p_\phi - p_\psi\cos\theta)\cos\psi - p_\theta\sin\theta\sin\psi\}^2 + \\ + \frac{1}{2B\sin^2\theta}\{(p_\phi - p_\psi\cos\theta)\sin\psi + p_\theta\sin\theta\cos\psi\}^2 + \frac{1}{2C}p_\psi^2, \quad (5.115)$$

沒有对称性时轉动配分函数为

$$r(T) = \frac{1}{h^3}\int_0^\pi d\theta\int_0^{2\pi} d\phi\int_0^{2\pi} d\psi\int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta\int_{-\infty}^{\infty} dp_\phi\int_{-\infty}^{\infty} dp_\psi e^{-\epsilon/kT}. \quad (5.116)$$

能量 ϵ 用下面的公式表达时对进行积分更为方便:先把公式

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2\psi}{A} + \frac{\cos^2\psi}{B}\right)\left\{p_\theta + \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A}\right)\frac{\sin\psi\cos\psi}{\sin\theta\left(\frac{\sin^2\psi}{A} + \frac{\cos^2\psi}{B}\right)}(p_\phi - p_\psi\cos\theta)\right\}^2 + \\ + \frac{1}{2AB\sin^2\theta}\frac{1}{\frac{\sin^2\psi}{A} - \frac{\cos^2\psi}{B}}(p_\phi - p_\psi\cos\theta)^2 + \frac{1}{2C}p_\psi^2$$

代入(5.116)式,并对 p_θ, p_ϕ 和 p_ψ 积分,我們得到

$$r(T) = \frac{(2\pi kT)^{3/2}(ABC)^{1/2}}{h^3}\int_0^\pi d\theta\int_0^{2\pi} d\phi\int_0^{2\pi} d\psi\sin\theta = \frac{8\pi^2(2\pi kT)^{3/2}(ABC)^{1/2}}{h^3}. \quad (5.117)$$

1) 参看如 Л. Д. 兰道, E. M. 栗弗席兹, "力学", 高等教育出版社, 1959, 第 145 頁.

当分子有对称性，可以在分母中引入对称数 σ，它等于分子的不可区别的定向数目，所以轉-核配分函数是

$$r_n(T) = \frac{8\pi^2(2\pi kT)^{3/2}(ABC)^{1/2}}{h^3}\frac{\Pi\rho}{\sigma}, \tag{5.118}$$

其中 $\Pi\rho$ 表示分子中所有核的自旋权重的乘积. 对称数对 H_2O 是 2（等腰三角形），NH_3 是 3（棱錐体），C_2H_4 是 4（矩形），CH_4 是 12（正四面体），而 C_6H_6 是 12（正六面体）.

5.18. 多原子分子的振动自由度

多原子分子有各种簡正振型，其数目依賴于分子結构. 由 a 个原子組成的綫性分子有 $3a-5$ 种簡正振型，而对同样多的原子組成的非綫性分子是 $3a-6$ 种. 每一振型 ν 有一个特性温度 Θ_ν，它与頻率 ν_ν 有下列关系：

$$k\Theta_\nu = h\nu_\nu. \tag{5.119}$$

把这样的振型看作是諧振子，則其配分函数为

$$q_\nu(T) = (1 - e^{-\Theta_\nu/T})^{-1}, \tag{5.120}$$

每一振型对自由能，能量，热容都有貢献，形式和双原子分子的振动貢献相同.

常常会碰到，当一个分子有对称性时，两种或三种振型有相同的頻率. 这样的一对或三重振型常常看作是权重为 2 或 3 的退化振型，它們对每一个热力学函数的貢献将二倍或三倍于有同样頻率的非退化振型.

5.19. 多原子分子热力学函数的計算公式

組合上面所推导的各种类型的配分函数，我們得到多原子分子的配分函数如下：

綫性分子：

$$f(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}\,\frac{8\pi^2AkT}{h^2}\,\Pi_\nu(1 - e^{-\Theta_\nu/T})\,\upsilon_0\,\frac{\Pi\rho}{\sigma}. \tag{5.121}$$

非綫性分子：

$$f(T) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}\,\frac{8\pi^2(2\pi kT)^{3/2}(ABC)^{1/2}}{h^3}\,\Pi_\nu(1-e^{-\Theta_\nu/T})^{-1}\upsilon_0\,\frac{\Pi\rho}{\sigma}. \tag{5.122}$$

这些公式中的对称数 σ 等于被假定为刚性的轉动分子所有的不可区别的位形数目；乘积 Π_ν 历經所有的振型；υ_0 是最低电子能級的統計权重；$\Pi\rho$ 表示分子中所有核的自旋权重的乘积. 若电子能級除最低的以外还有重要的能級，并且有实質上不变的轉动慣量及其他分子常数，就要以 $e(T) = \upsilon_0 + \sum_r \upsilon_r e^{-\epsilon_r/kT}$ 代替 υ_0，其中 ϵ_r 是第 r 个

电子态的能量．如果这些电子能級的分子常数很不相同，就不能用上面講的簡单的公式进行計算，但是上面的公式可以对每个电子能級单独使用，只要 v_0 用 $v_1e^{-\epsilon_1/kT}$，$v_2e^{-\epsilon_2/kT}$，··· 来代替即可．

現在得到热力学函数如下：

1）自由能

綫性分子：

$$F = NkT\left\{\ln\frac{N}{V}-1\right\}-\frac{5}{2}NkT\ln T+NkT\sum_v\ln(1-e^{-\Theta_v/T})-$$
$$-NkT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\frac{8\pi^2Ak}{h^2}v_0\frac{\Pi\rho}{\sigma}\right\}, \quad (5.123)$$

非綫性分子：

$$F = NkT\left\{\ln\frac{N}{V}-1\right\}-3NkT\ln T+NkT\sum_v\ln(1-e^{-\Theta_v/T})-$$
$$-NkT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\frac{8\pi^2(2\pi k)^{3/2}(ABC)^{1/2}}{h^3}v_0\frac{\Pi\rho}{\sigma}\right\}. \quad (5.124)$$

2）能量

綫性分子：

$$E = -T^2\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = \frac{5}{2}NkT+NkT\sum_v\frac{\Theta_v/T}{e^{\Theta_v/T}-1}, \quad (5.125)$$

非綫性分子：

$$E = -T^2\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = 3NkT+NkT\sum_v\frac{\Theta_v/T}{e^{\Theta_v/T}-1}. \quad (5.126)$$

3）化学势

綫性分子：

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = kT\ln\frac{N}{V}-\frac{5}{2}kT\ln T+kT\sum_v\ln(1-e^{-\Theta_v/T})-$$
$$-kT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\frac{8\pi^2Ak}{h^2}v_0\frac{\Pi\rho}{\sigma}\right\} =$$
$$= kT\ln p-\frac{7}{2}kT\ln T+kT\sum_v\ln(1-e^{-\Theta_v/T})-$$
$$-kT\ln\left\{\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}\frac{8\pi^2Ak}{h^2}v_0\frac{\Pi\rho}{\sigma}\right\}, \quad (5.127)$$

非綫性分子：

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = kT\ln\frac{N}{V} - 3kT\ln T + kT\sum_v \ln\left(1 - e^{-\Theta_v/T}\right) -$$
$$- kT\ln\left\{\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\,\frac{8\pi^2(2\pi k)^{3/2}(ABC)^{1/2}}{h^3}\,\upsilon_0\frac{\Pi\rho}{\sigma}\right\} =$$
$$= kT\ln p - 4kT\ln T + kT\sum_v \ln\left(1 - e^{-\Theta_v/T}\right) -$$
$$- kT\ln\left\{\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}\,\frac{8\pi^2(2\pi k)^{3/2}(ABC)^{1/2}}{h^3}\,\upsilon_0\frac{\Pi\rho}{\sigma}\right\}. \tag{5.128}$$

4）分子热容量

綫性分子：

$$C_V/k = \frac{1}{Nk}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2} + \sum_v \frac{\left(\frac{\Theta_v}{2T}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\Theta_v}{2T}\right)}. \tag{5.129}$$

非綫性分子：

$$C_V/k = \frac{1}{Nk}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3 + \sum_v \frac{\left(\frac{\Theta_v}{2T}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\Theta_v}{2T}\right)}. \tag{5.130}$$

在上面給出的多原子分子的公式中，我們認为内部自由度主要是轉动和振动，但是在一些分子中还有两个原子基团間的相对轉动．譬如，乙烷中的两个甲基可以相对轉动．这样的内部轉动是不自由的，但由于这种轉动却增加了一項势能 u，它的极大値和极小値由轉动角 ϕ 来决定．例如

$$u = \frac{1}{2}u_0(1 - \cos\sigma^{(i)}\phi) = u_0\sin^2\left(\frac{1}{2}\sigma^{(i)}\phi\right),$$

其中我們取的势能极小値是零而极大値是 u_0．$\sigma^{(i)}$ 是内部对称数，等于分子的两部分所有不可区别的相对位形数目；乙烷的 $\sigma^{(i)}$ 是 3．毕柴（Pitzer）[1]曾經对各种 u_0/kT 的数値計算过这种运动的能級和对应的配分函数．計算的困难在于沒有很好的方法确定 u_0，因为内部的相对轉动并不使基频在紅外光譜或喇曼（Raman）光譜中出现．因此人們只能用考察 u_0 取什么样的数値能得到与实驗相合的結果（例如热容量）来估計 u_0 的数値．如果可以应用关于内部轉动的知識，相应的配分函数就代替一个或多个振动配分函数．

到现在为止，我們也还是忽略了非諧性和振-轉的相互作用．无須說明，在需要考慮的时候，我們可以在各种热力学函数中作校正，方法与 § 5.15 中的双原子分子相

---

1) Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 5 (1937), 469.

同. 潘宁頓 (Pennington) 和考比 (Kobe)[1] 曾經作过这样的計算.

5.20. 振动貢献的近似計算

上节所給出的多原子分子的热力学函数的計算公式，需要知道各种振型的特性溫度 Θ_v. 換言之，需要各振型的基頻 ν_v [如 (5.119) 所示]. 頻率 ν_v 或者更常用的波数 $\omega_v = \nu_v/c$ 可由光譜数据求得. 对很多分子，我們具有这类知識，对它們就可以进行热力学函数的計算. 但甚至光譜数据不完全或者沒有可用的数据，仍然可以利用下列事实作振动的近似計算. 两个原子間的特性振动頻率，通常并不強烈地依賴于振动原子所連結的原子基团，我們可以不管分子的其余部分，而認为与一个化学鍵相关的，有两种基本上不同的运动类型：伸张振动和撓曲振动. 因此每一个化学鍵有一个撓曲振动的特性溫度 $\Theta_v^{(2)}$. 若 n 是分子中化学鍵的数目，与用这相关的有 $2n$ 个振型，就有 $2n$ 个对应的特性溫度. 如果分子中原子的数目是 a，振型的总数对綫性分子是 $3a-5$，非綫性分子是 $3a-6$. 对多原子分子这一数目通常大于 $2n$. 自然，这一差額是分子中有多原子参加的較大范围的振动. 貝尼維玆 (Bennewitz) 和罗斯納 (Rossner)[2] 給出計算这一差額的經驗規則如下：認为每一个欠紬振型貢献的平均值等于所有化学鍵的撓曲振动貢献的平均值. 例如，分子热容量 C_V 可以計算如下：

綫性分子：

$$C_V/k = \frac{5}{2} + \sum_{v=1}^{n} \frac{\left(\frac{\Theta_v^{(1)}}{2T}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\Theta_v^{(1)}}{2T}\right)} + \frac{(3a-5)-n}{n} \sum_{v=1}^{n} \frac{\left(\frac{\Theta_v^{(2)}}{2T}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\Theta_v^{(2)}}{2T}\right)}, \qquad (5.131)$$

非綫性分子：

$$C_V/k = 3 + \sum_{v=1}^{n} \frac{\left(\frac{\Theta_v^{(1)}}{2T}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\Theta_v^{(1)}}{2T}\right)} + \frac{(3a-6)-n}{n} \sum_{v=1}^{n} \frac{\left(\frac{\Theta_v^{(2)}}{2T}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\Theta_v^{(2)}}{2T}\right)}. \qquad (5.132)$$

各种鍵的 $\Theta_v^{(1)}$ 和 $\Theta_v^{(2)}$ 的数值列在表 5.7 中. 它們原来由貝尼維玆和罗斯納編纂，后来又由密雷勃林 (Meghreblian)[3] 扩充了. 他还把近似計算和更精确的公式(5.129)，(5.130) 以及实驗值作了比較. 由表 5.8 可以看出，对一般的要求来說，近似計算已足够精确.

1) Pennington and Kobe, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954), 1442.
2) Bennewitz and Rossner, *Zeit. Phys. Chem.*, **39B** (1938), 126.
3) Meghreblian, *J. Am. Rocket Soc.*, Sept. (1951).

表 5.7. 化学鍵的特性溫度

鍵	$\Theta_v^{(1)}$(°K)	$\Theta_v^{(2)}$(°K)	鍵	$\Theta_v^{(1)}$(°K)	$\Theta_v^{(2)}$(°K)
C—C（脂肪族）	1307	935	H—O	5030	1940
C—C（芳香族）	2154	862	H—S	3694	1235
C=C	1724	1307	S=O	1797	748
C≡C	2990	539	S—C	992	402
C—H	4315	1510	N—N 在 N_2O 中	3190	848
			N—N 在 N_2O_4 中	402	719
C—O	1480	1610	N—N	1437	1290
C=O	2500	1120	N—H	4740	1724
C—N	1437	647	N—O	1823	949
C≡N	3190	345	N=O	2112	935
C—Cl	935	374	Si—H	3132	1335
C—F	1510	1724	Si—O	1510	575
C—Br	877	1365	B—H	3668	1654
C—I	762	1264	B—F	1280	992

对 B—N 鍵的实驗值： $\Theta_v^{(1)} = 1940$°K， $\Theta_v^{(2)} = 719$°K

表 5.8. 由近似方法得到的克分子热容量

分子	溫度（℃）	恆压克分子比热，c_p		
		准确值	近似值	实驗值
CH_3OH	137	—	12.9	11.8
N_2O_4	27	15.86	15.63	—
NH_3	0	—	8.4	8.7
	300	—	11.06	10.27
	500	—	12.51	11.31
	700	—	13.74	12.92
	850	—	14.52	13.22
	1000	—	15.15	14.65
C_6H_6	20	19.1	20	21.8
	100	24.5	25.7	25.8
	350	38.35	39.45	38.9
CH_3NH_2	10	11.72	11.85	11.72
	25	—	12.29	12.41
	50	12.62	13.04	13.79
C_2H_6	64.5	13.6	14.1	13.4
N_2O	20	10.24	10.14	9.24
$(CH_3)NH$	10	—	15.8	16.8
	50	—	18	18.66
$CHCl_2Br$	27	16.2	16.19	—
	42.7	21.48	31.72	—
C_2H_5CN	25	13.24	15.04	—
	32.7	23.11	23.7	—

5.21. 化学平衡常数

在前几节中，我們給出了自由能和配分函数的各种公式，这些結果和热力学定律結合就可以确定化学平衡常数．因此，只要由光譜測定分子能态，就連这一极重要的参数也能够計算．但是这里不进行詳細分析，讀者可以去参考其他教科书．

5.22. 能量均分

我們还沒有討論过最重要的經典分布定律——能量均分定理．这定理常常叙述如下：若系集中有任意一組 N 个經典体系，每个体系有 s 个自由度，它的能量(哈密尔頓算符形式)包含 $(s+t)$ 个平方項的和，那么平衡时的每个組的平均能量是 $N(s+t)\frac{1}{2}kT$，或者說是每一平方項的能量是 $\frac{1}{2}kT$．目前我們能够給出这一定理的簡单証明，并且指出它的适用范围．

試我們考虑有 N 个体系 A 的系集，每一状态的能量 ϵ 可以分成两項：

$$\epsilon = \epsilon^{\mathrm{cl}} + \epsilon^{\mathrm{qu}}, \tag{5.133}$$

第一項 ϵ^{cl} 是与經典自由度对应的能量，而第二項 ϵ^{qu} 与其余自由度对应．因此体系的配分函数也分解为两个因子：經典自由度的 $f^{\mathrm{cl}}(T)$ 和其余自由度的 $f^{\mathrm{qu}}(T)$．N 个体系 A 的平均能量 $\bar{E}_A$ 也相应地分成两項：

$$\bar{E}_A = \overline{E_A^{\mathrm{cl}}} + \overline{E_A^{\mathrm{qu}}}, \tag{5.134}$$

前者是經典自由度的平均能量，后者是其余自由度的平均能量．我們要推导的均分定理用 $\overline{E_A^{\mathrm{cl}}}$ 并且与 ϵ^{qu} 以及 $\overline{E_A^{\mathrm{qu}}}$ 的值无关，自然，要假定两組自由度实际上是分离的，如(5.133)所假設的．

令經典自由度的数目是 s，并且試我們假定这些經典自由度的势能是 t 个以坐标 $q_1, q_2, \cdots, q_t$ 表示的平方項的和，平方項的系数可以是常数，也可以是其余 $(s-t)$ 个坐标 $q_{t+1}^*, q_{t+2}^*, \cdots, q_s^*$ 的函数．为了方便起見，我們把这些坐标加了 * 号，以区分两种类型的坐标 q 和 q^*．动能常常表示为共軛动量 $p_1, p_2, \cdots, p_t, p_{t+1}^*, p_{t+2}^*, \cdots, p_s^*$ 的平方項的和，我們仍假定它們的系数是常数或者是 $q_{t+1}^*, q_{t+2}^*, \cdots, q_s^*$ 的函数，但不是 $q_1, q_2, \cdots, q_t$ 的函数．于是經典自由度的总能量 ϵ^{cl} 的形式是

$$\epsilon^{\mathrm{cl}} = \frac{1}{2}\alpha_1 q_1^2 + \frac{1}{2}\alpha_2 q_2^2 + \cdots + \frac{1}{2}\alpha_t q_t^2 + \frac{1}{2}\beta_1 p_1^2 + \frac{1}{2}\beta_2 p_2^2 + \cdots + \frac{1}{2}\beta_t p_t^2 + \\ + \frac{1}{2}\beta_{t+1} p_{t+1}^{*2} + \frac{1}{2}\beta_{t+2} p_{t+2}^{*2} + \cdots + \frac{1}{2}\beta_s p_s^{*2}, \tag{5.135}$$

其中 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_t, \beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_s$ 都是常数或者仅是 $q_{t+1}^*, q_{t+2}^*, \cdots, q_s^*$ 的函数.

現在因为被考虑的自由度全是經典的,配分函数 $f^{cl}(T)$ 和經典相积分等价,也就是說,

$$f^{cl}(T) = h^{-s}\int\cdots\int dq_1\cdots dq_s^*\, dp_1\cdots dp_s^* e^{-\epsilon^{cl}/kT}, \qquad (5.136)$$

其中 ϵ^{cl} 由(5.135)給定. 坐标 q 和动量 p, p^* 的积分限都是 $-\infty$ 到 $+\infty$,但 q^* 的积分限要由体系的几何形状决定. 如 §4.2 所述,定域場的边界,例如容器壁可以看作是确定 q^* 的积分限的几何变数. 利用(5.35)的 ϵ^{cl},我們可以进行(5.136)中 q, p, p^* 的 $(s+t)$ 个积分,就得到

$$f^{cl}(T) = h^{-s}(2\pi kT)^{\frac{1}{2}(s+t)}\int\cdots\int dq_{t+1}^*\cdots dq_s^*(\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_t\beta_1\cdots\beta_s)^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.137)$$

現在(5.137)中的被积函数只是 q^* 的函数,所以积分等于一个与 T 无关的常数. 我們得 N_A 个体系的經典自由度的平均能量

$$\overline{E_A^{cl}} = NkT^2\frac{\partial \ln f^{cl}(T)}{\partial T} = \frac{N}{2}(s+t)kT, \qquad (5.138)$$

也就是(5.135)中每一个平方項对体系的平均能量貢献 $\frac{1}{2}kT$. 这是能量均分定理的正确說明.

分子的平动能是三个自由度,其平均值是 $\frac{3}{2}kT$. 沒有軸自旋的經典轉子平均能量是 kT. 經典陀螺(对称的或不对称的)是 $\frac{3}{2}kT$. 諧振子的哈密尔頓能量中有两个平方項,它的經典内能是 kT,与(5.89)在 $h\nu/kT \to 0$ 时一致.

問題 5.1. 証实方程(5.61).

問題 5.2. 找出自由能,配分函数和分子热容因非諧性和相互作用的修正項表示式 ΔF, $\Delta\mu$, $\Delta C_V = \Delta C_P$. 在 3500°K 时計算 HCl 的修正項 $\frac{\Delta C_V}{k} = \frac{\Delta C_P}{k}$, 再計算同温度时分子热容 C_V 和 C_P.

第六章　固体的热学性質

在第一章里我們已經指出过，实际上固体是由一个或多个晶体积聚而成的． 所以要研究固体的热学性质，必須首先研究晶体的热学性質． 为了把統計力学应用于晶体上，我們把整个晶体看作是一个簡单的动力学体系；作为第一次近似，可以把它的經典运动看作是在平衡附近的小振动，并且可以把它分解成它們的簡正振型． 在这个近似下，每一个振型都是独立的簡諧振动．只要振动足够小，这就是說晶体并不是很热的时候，这个分析可以代表晶体的运动．当振动比較大的时候，必須考虑高于位移的平方項的势能，但我們将不在这里考虑这些效应． 要把經典理論过渡到量子理論，我們只需要将諧振子的量子态和各个簡正振型对应起来．

在这个近似下，要求出配分函数，只要計算出对于給定分子数目的晶体所包含的簡正振型的頻率，并且頻率計算得愈精确，結果也就愈正确．要建立一个計算頻率的精确方法，目前还是很困难的，現有的一些近似計算方法或多或少是由猜想而来的．最早爱因斯坦（A. Einstein）指出，对于一个包含 N 个原子的晶体，取 $3N$ 个相等的頻率已經够准确了．直到現在它仍然是一个有价值的粗略近似．德拜（Debye）把这个工作更推进了一步，他提出：这 $3N$ 个頻率可以取做具有与原子构成的实际晶体有相同弹性系数的連續体中 $3N$ 个最低的頻率． 事实証明，这个提法有着很大的重要性，并且我們将对于形式較为普遍的德拜理論，也就是波恩（Born）所得到的結果进行討論．德拜理論在解释观察事实上是十分成功的，以致后来有些人把它絕对化，而不正确地应用到理論本身的限制范围以外去了． 并且当事实与它不能相符合的时候，就被認为是不正常現象，而毫无道理地要求特别的解释．从布拉克曼（Blackman）的工作使我們了解到，德拜关于簡正振型頻率的理論即使是在波恩加以修正以后也还是一个不那么精确的近似，而并不如所想象的那样是一个精确的理論． 所以如果我們发現事实与德拜理論有差异的話，我們一般只能說假定的簡正振型頻率分布有些誤差，而不能再多說些什么其他的話．

6.1. 連續弹性固体的簡正振型

为了作出連續弹性固体的配分函数，我們必須按照它們的自然頻率来分析它的自由度．我們假設介質的任何定常的内部运动，都可以用諧和駐波的迭加来描写，每

一个波的特性都被振动方向、頻率和振幅来表征．对于一个在弹性固体中，在某一个給定方向的传播波存在有三个独立的振动方向，一个纵向的和两个横向的． 假如知道了可能的波的頻率，我們就可以应用这个頻率的諧振子的配分函数，計算它的能量平均值(这就等价于計算振幅的平均值)．这样整个問題就化为求頻率的可能值．要决定波长的可能值是很容易的．让我們假定介質裝在由下列不等式

$$0 \leqslant x \leqslant a, \quad 0 \leqslant y \leqslant b, \quad 0 \leqslant z \leqslant c \tag{6.1}$$

所定义的矩形盒子里，則平行 x 軸方向传播的波，其半波长 $\frac{1}{2}\lambda$ 一定是盒子长度 a 的整約数；这就是說，

$$2/\lambda = l/a \qquad (l \text{ 是整数}). \tag{6.2}$$

对于平行 y 軸和 z 軸的波也有同样的条件． 对于沿任意方向传播的波，能够由盒子的边界条件得出波长的普遍限制：

$$\left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{l}{a}\right)^2 + \left(\frac{m}{b}\right)^2 + \left(\frac{n}{c}\right)^2 \qquad (l,\ m,\ n \text{ 是整数}). \tag{6.3}$$

因此对于給定的振动类型，例如纵振动，波长大于 λ_0 的可能的波，其数目等于滿足于

$$\left(\frac{l}{a}\right)^2 + \left(\frac{m}{b}\right)^2 + \left(\frac{n}{c}\right)^2 \leqslant \left(\frac{2}{\lambda_0}\right)^2 \tag{6.4}$$

的正整数 $l,\ m,\ n$ 的个数．也就等于在椭圓

$$\left(\frac{\xi}{a}\right)^2 + \left(\frac{\eta}{b}\right)^2 + \left(\frac{\zeta}{c}\right)^2 = \left(\frac{2}{\lambda_0}\right)^2 \tag{6.5}$$

中，坐标 $\xi,\ \eta,\ \zeta$ 为正整数的点的个数；所以等于椭圓体积的八分之一，就是

$$\frac{1}{8}\,\frac{4\pi}{3}\,\frac{abc}{\left(\frac{1}{2}\lambda_0\right)^3} = \frac{4\pi}{3}\,\frac{V}{\lambda_0^3}, \tag{6.6}$$

其中 V 是盒子的体积． 并且可以指出：只要波长 λ_0 比起盒子的长度来足够小，并且盒子能够容納足够多的物質，那么波的数目就只和盒子的体积 V 有关而与它的形状无关．现在在連續介質中，纵波的速度对任何波长都相同，而且假如介質是各向同性的，那么对于不同的传播方向波速也是相同的；我們叫这个速度值为 c_l，頻率 ν 与波长 λ 的关系是

$$\lambda\nu = c_l. \tag{6.7}$$

所以对于纵波而言，較 ν_0 小的可能頻率的个数是

$$\frac{4\pi}{3}\,\frac{\nu_0^3}{c_l^3}\,V. \tag{6.8}$$

同样,假如所有横波的速度是 c_t, 并且注意它有两个独立的横振动, 那么对于横波而言,频率小于 ν_0 的总的頻率个数是

$$2\frac{4\pi}{3}\frac{\nu_0^3}{c_t^3}V, \tag{6.9}$$

而頻率小于 ν_0 的独立的横波和縱波的总数是

$$\frac{4\pi}{3}V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\nu_0^3. \tag{6.10}$$

最后,微分(6.10),得到頻率在 ν 与 $\nu+d\nu$ 之間独立波的个数

$$4\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\nu^2 d\nu. \tag{6.11}$$

这种把运动分解成簡正振型的經典分析法,很容易过渡成量子理論. 对应于这个經典分析所用的近似,介質的薛定諤方程可以这样变換,就是把它分解为一組諧振子方程. 每个簡正振型都对应一个諧振子方程, 这些諧振子具有由(6.11)表示的頻率分布,所以很容易求出它的配分函数.

6.2. 連續介質的配分函数

为了方便起見,用方程

$$\frac{3}{c^3}=\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3} \tag{6.12}$$

定义横波和縱波的平均速度. 因之,頻率在 ν 与 $\nu+d\nu$ 之間的簡正振型数目变成

$$\frac{12\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu. \tag{6.13}$$

現在把每一个这样的振型都看作是諧振子,其能量起点为它的最低量子状态,那么,它的配分函数是[見前章(5.84)公式]

$$(1-e^{-h\nu/kT})^{-1}. \tag{6.14}$$

結果整个介質的配分函数 $f(T)$ 是由象(6.14)一样的因子的連乘积給出,而其中每一个因子的冪次由(6.13)給出. 取对数,我們得到

$$\ln f(T)=-\frac{12\pi V}{c^3}\int_0^\infty \nu^2\ln(1-e^{-h\nu/kT})d\nu. \tag{6.15}$$

6.3. 热輻射

热輻射場可以作为一个真正的連續介質来考慮. 对于真空容器中热輻射的統

計力学計算,在上节中的公式里除了有一个地方須要修改以外,都可以直接应用. 因为真空中的輻射是电磁振动,它只能有横振动而沒有縱振动,所以我們只取(6.11)中的第二項. 把配分函数(6.15)乘以 2/3,就得到热輻射場的配分函数 $R(T)$:

$$\ln R(T) = -\frac{8\pi V}{c^3}\int_0^\infty \nu^2 \ln(1 - e^{-h\nu/kT})d\nu =$$

$$= -\frac{8\pi V k^3 T^3}{c^3 h^3}\int_0^\infty \xi^2 \ln(1 - e^{-\xi})d\xi, \tag{6.16}$$

其中 c 是光速. 应用对数的冪級数展开式,并且对它逐項积分,我們有

$$-\int_0^\infty \xi^2 \ln(1 - e^{-\xi})d\xi = \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty \frac{\xi^2}{n} e^{-n\xi}\, d\xi =$$

$$= \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4}\int_0^\infty \eta^2 e^{-\eta}\, d\eta = 2\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{45}. \tag{6.17}$$

把(6.17)代入(6.16),我們得到

$$\ln R(T) = \frac{8\pi^5 k^3}{45 c^3 h^3} T^3 V. \tag{6.18}$$

平衡状态輻射場的能量为

$$E^{\text{rad}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}\ln R(T) = \frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} T^4 V, \tag{6.19}$$

这就是斯忒藩-波尔兹曼(Stefan-Boltzmann)定律,也就是說,斯忒藩常数的理論值是 $\frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3}$.

为了得到在特定頻率范围中的能量,我們将 $R(T)$ 分解为两个因子,一个是頻率在 $\nu, \nu + d\nu$ 中的因子 $R_1(T)$,另一个是其他頻率的因子 $R_2(T)$. 那么按照(6.16),我們有

$$\ln R_1(T) = -\frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 \ln(1 - e^{-h\nu/kT})d\nu. \tag{6.20}$$

由上式我們得到在这个頻率范围中的能量 $E_\nu d\nu$,即

$$E_\nu d\nu = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}\ln R_1(T) = \frac{8\pi h}{c^3} V \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{6.21}$$

这就是普朗克(Planck)的能量分布定律,量子論就是从这里开創的. 当我們在 § 6.8 中討論了晶体的热力学函数以后,我們就会知道,輻射場的自由能 F 是

$$F^{\text{rad}} = -kT\ln R(T) = -\frac{8\pi^5 k^4}{45 c^3 h^3} T^4 V, \tag{6.22}$$

因此輻射压力 P^{rad} 为

$$P^{rad} = -\frac{\partial F^{rad}}{\partial V} = \frac{8\pi^5 k^4}{45 c^3 h^3} T^4, \tag{6.23}$$

这与电动力学中的关系式

$$P^{rad} = \frac{1}{3} E^{rad}/V \tag{6.24}$$

完全相符合.

6.4. 无内部結构原子的晶体

我們回到这一章的本題. 为了簡单起見,我們先討論由 N 个沒有結构的单种原子所組成的晶体. 以后我們再討論具有内部結构的多种原子組成的晶体.

一个連續介质有无穷多个簡正振型,而象我們这里由 N 个质点組成的实际晶体,相应于 $3N$ 个自由度只能有 $3N$ 个振型. 我們并不准确地知道这些振型的频率是如何分布的. 証我們假設在频率范围 $\nu, \nu+d\nu$ 中有 $Ng(\nu)d\nu$ 个振型. 因此,代替只对連續体成立的(6.15)式,我們得到晶体的配分函数 $K(T)$:

$$\ln K(T) = -N\int_0^\infty g(\nu)\ln(1-e^{-h\nu/kT})d\nu. \tag{6.25}$$

因为总共有 $3N$ 个振型,所以应当有

$$\int_0^\infty g(\nu)d\nu = 3. \tag{6.26}$$

对于分布函数 $g(\nu)$,布拉克曼曾經仔細地研究过. 他把波恩和馮·卡門 (von Kármán) 的工作推进了一步,指出对 $g(\nu)$ 可以作出一个一般性的描述,但是沒有一种情形能給以簡单的解析形式. 不管怎样,下面的描述还是对的.

(i) 有一个极大频率 ν_{max} 在 $\nu > \nu_{max}$ 时,$g(\nu)=0$,因此在(6.25)及(6.26)中,积分的上限可以用 ν_{max} 代替.

(ii) 对于低频率也就是对于长波,晶体各种振型的频率分布与有同样弹性系数的連續体振型的频率分布相同,即

$$g(\nu) \sim \alpha\nu^2 \qquad (\nu\to 0,\ \alpha \text{ 为常数}). \tag{6.27}$$

(iii) 当 ν 由很小的值开始增加时,$g(\nu)$ 起初比 $\alpha\nu^2$ 增加得要快一点,虽然可能并不普遍,但通常都是可靠的. 其增加的形式为

$$g(\nu) \sim \alpha\nu^2 + \beta\nu^4 \qquad (\beta > 0). \tag{6.28}$$

(iv) 在后一阶段中,$g(\nu)$ 出現两个或多个不同的峯. 由某些已經作过詳尽研

究的情形知道，其中有一个极大很靠近 ν_{max}，过了这个极大值后，$g(\nu)$ 就很陡地下降到最后的零值.

图 6.1 表明了 $g(\nu)$ 的这些性質，这个图是簡单立方晶体的情况，它的近邻力常数与次邻力常数之比作为 20:1，在計算中忽略了相距更远的原子間作用力.

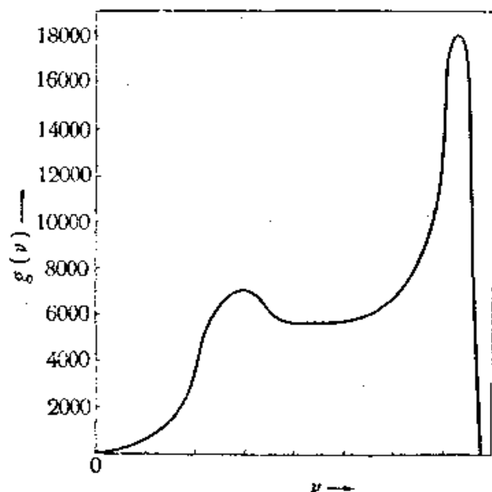


图 6.1.

由于上述 $g(\nu)$ 的形式太复杂，以致配分函数不能簡单地用公式表示出来，所以仍旧有必要采用一些簡单化过的 $g(\nu)$ 来計算. 这些簡单的頻率分布式都是在眞实的分布函数还非常不清楚的时候，一些物理学工作者們試用的一些近似. 当我們把計算結果与实驗比較时，則須注意到計算所采用的 $g(\nu)$ 本身的不精确性.

爱因斯坦近似的内容是，假設除了在 ν_E 附近的一个无穷小区域之外，$g(\nu)=0$，也就是說所有振型的頻率都相同，当然(6.26)还是被滿足的. 在这个近似下，配分函数 $K(T)$ 可写为

$$\ln K(T) = -3N \ln(1 - e^{-h\nu_E/kT}) = -3N \ln(1 - e^{-\Theta_E/T}), \tag{6.29}$$

其中

$$\Theta_E = h\nu_E/k. \tag{6.30}$$

初看起来这个近似好象非常粗糙，但是因为实际上的 $g(\nu)$ 通常在 ν_{max} 附近有一个极显明的峯，所以在高温或常温时，也就是 $kT \geqslant h\nu_{max}$，爱因斯坦近似相当不坏地表达了 $g(\nu)$ 最重要的部分，并且因为它的簡单性，在作粗略的探討时，用它仍然是方便的. 但是，在低温之下它一定是很不精确，因为温度低时低頻率振型在配分函数中起的作用比較大，而爱因斯坦近似却沒能正确地描述出这些低頻振型.

德拜近似中，低頻振型的分布采用了正确的形式(6.27)，但德拜近似假設，頻率小于 ν_D 的振型都按照(6.27)分布；而頻率大于 ν_D 的振型不存在. 頻率 ν_D 这样选取，即要保証总的振型数目为 $3N$，即

$$3 = \int_0^{\nu_D} \alpha\nu^2\, d\nu = \frac{1}{3}\alpha\nu_D^3. \tag{6.31}$$

因此德拜近似下的 $g(\nu)$ 可以写作

$$g(\nu) = 9\nu^2/\nu_D^3 \qquad (\nu \leqslant \nu_D),$$
$$g(\nu) = 0 \qquad (\nu > \nu_D). \tag{6.32}$$

在德拜理論中常数 ν_D（或 α）是待定的．正如我們即將看到的，实际上可以用不同的方法去确定这个常数．但是我們看到，长波的波长要跨过几千个晶体格子的空間，因此，对于这样的波好象晶体的微观結构是沒有影响而可以把晶体当作連續体来处理．这样，按照(6.13)，有

$$\nu_D^3 = \frac{N}{V}\frac{3c^3}{4\pi}. \tag{6.33}$$

由(6.25)給出

$$\ln K(T) = -\frac{9N}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D} \nu^2 \ln(1 - e^{-h\nu/kT})d\nu =$$
$$= -\frac{12\pi V}{c^3}\int_0^{\nu_D} \nu^2 \ln(1 - e^{-h\nu/kT})d\nu, \tag{6.34}$$

其中 c 应当是按照(6.12)所定义的晶体中低頻声波的平均速度，而且是能够由弹性系数算出来的．

与 Θ_E 相似，可以用下面的关系定义温度 Θ_D：

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k} = \frac{hc}{k}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/2}. \tag{6.35}$$

把(6.34)用 Θ_D 表示，則可写为

$$\ln K(T) = -9N\frac{T^3}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T} \xi^2 \ln(1 - e^{-\xi})d\xi. \tag{6.36}$$

将上式分部积分，則

$$\ln K(T) = -3N\ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) + 3N\frac{T^3}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^2}{e^{\xi}-1}d\xi. \tag{6.37}$$

当 $T \gg \Theta_D$ 时，第二項比第一項小得多，第一項是爱因斯坦近似的形式(6.29)．所以我們知道，在 $T > \Theta_D$ 时，爱因斯坦近似实际上并不一定比德拜近似差．

6.5. 电子及原子核对配分函数的貢献

在上一节里，我們已經推导出同种无結构体系組成的晶体的配分函数．現在，我們来考虑究竟怎样把实际原子的电子結构考虑进去，以便补充这个簡单的計算．我們仍using用一个极为粗糙的近似，所得到的結論几乎在所有的应用中都是充分精确的，并且从电子現象更深的分析也完全証实了我們的观点：我們假設所有的电子，不是紧

紧地束縛在原子核周围,就是非常松的束縛. 这样紧密束縛的电子可以認为吸引在每一个原子核周围而构成原子的内心. 原子的内心是定域系統,在完整的配分函数中,每一个都引入一个因子 $e(T)$,或者对于全部来說,引入 $[e(T)]^N$,其中 $e(T)$ 是内心的电子状态的配分函数. 通常只有最低的电子能級对 $e(T)$ 有明显的貢献,这样 $e(T)$ 就簡化成为它的第一項. 因此,假如我們象通常一样取这个电子状态的能量为零,則 $e(T)$ 簡化成最低电子能級的統計权重 υ_0. 假使有其他电子的話,通常都看作自由电子,而想象它們是在周期势場中自由地运动着. 为了我們现在的目的,作为近似可以把場的周期性平均掉,而把电子的运动当作在均匀势場中的自由运动,这样它們就将遵守在均匀势阱中質点系集的統計規律. 考虑到电子的質量很小及浓度很高,因此,这些定律并不是我們熟悉的理想气体定律. 用簡单的物理术語来說,这就意味着:并不是低能量状态的数目比电子的数目来得更多,恰好相反,是低能量状态很缺乏,結果电子都挤入最低能級. 电子系集的状态完全由下面的条件决定:就是所有最低的平动状态都被填滿,每一个状态上有两个自旋相反的电子,同时剩下的其他状态都是空的. 换句話說,只有一个自由电子集团的状态对系集的平均性質有貢献. 最后我們得到非常簡单的結果,这就是所有自由电子对晶体的配分函数所貢献的因子恰好是 1. 自然,现在的討論是被有目的地簡单化了;在某些情况下,自由电子是对热容量有显著貢献的;但我們现在先不考虑这些,将来在 § 6.17 里再研究.

最后,我們引入一个原子核自旋取向的权重因子 ρ.

引入束縛电子的新的因子 υ_0,自由电子的因子为 1,原子核自旋的因子 ρ、那么代替(6.25)式,我們得到原子晶体的完整的配分函数

$$\ln K(T) = -N\int_0^\infty g(\nu)\ln(1 - e^{-h\nu/kT})d\nu + N\ln \upsilon_0\rho. \tag{6.38}$$

要記住,这个配分函数得到的时候,是用了晶体的最低能量状态作为能量的起点、但是这个最低能級在每一个簡正振型里包括剩余的能量 $\frac{1}{2}h\nu$. 现在我們即将校正我們的能量起点.

6.6. 晶体的平均性質

到此为止,我們已經把晶体的运动分析成 $3N$ 組定域諧振子. 在許多問題上是不需要这样严格的,而只要假設有 $3N$ 个定域振子它們不一定是諧和的,只要对每一个振子都有形式更为普遍的配分函数

$$f_i(T) = \sum_r e^{-\epsilon_r/kT} \tag{6.39}$$

就可以了．其中附标 τ 表示第 τ 个振子．假使我們継續用同以前一样的近似来計算电子和核子的貢献，那么晶体的配分函数 $K(T)$ 就等于

$$\ln K(T) = \sum_{1}^{3N} \ln f_\tau(T) + N \ln v_0 \rho. \tag{6.40}$$

用振子的自然頻率作为分类的参数是方便的，使我們可以把性質很相近的 $Ng(\nu)d\nu$ 个振子集合在一起，而把它們当作同样的定域体系的典型集合来处理．选取頻率作为分类的参数并沒有什么本質的意义．在更普遍的情形中，我們可以选用任何参数 τ 来分类，只要它使我們能够选出一类数目为 $N_\tau = Ng(\tau)d\tau$，实际上有同样的状态和配分函数的振子就够了．这样我們能将(6.40)写成下面的形式：

$$\ln K(T) = N\int g(\tau) \ln f_\tau(T) d\tau + N \ln v_0 \rho, \tag{6.41}$$

并且第 τ 类振子在第 r 个状态中的数目 $\bar{n}_r$ 为

$$\bar{n}_r = N_\tau \frac{e^{-\epsilon_r/kT}}{f_\tau(T)}. \tag{6.42}$$

上式只有当 N_τ 足够大时才能成立，关于这一点可以用 N 足够大来保証它．晶体的其他性質，如晶体的能量及外作用力，总可以用如(6.42)所給出的 $\bar{n}_r$ 計算出来．$\bar{n}_r/N_\tau$ 是一个比 1 小的分数．

假如我們形式地令 $N_\tau = 1$，那么，$\bar{n}_r/N_\tau$ 不再解释为第 τ 类 N_τ 个振子在 r 状态中的平均数目，而可以解释为第 τ 类的一个体系在第 r 个状态停留的时間間隔的函数，这就是吉布斯的基本假說．下面我們可以看到，預先将振子分类是并不需要的．我們用計算平均值 $\bar{E}$ 来說明它．首先应用(6.39)求第 τ 类振子的平均能量

$$\bar{E}_\tau = \sum_r \bar{n}_r \epsilon_r = N_\tau \sum_r \epsilon_r e^{-\epsilon_r/kT}/f_\tau(T) = N_\tau k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln f_\tau(T). \tag{6.43}$$

取 $N_\tau = Ng(\tau)d\tau$，并且对所有的 τ 求和，我們得到

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_\tau \bar{E}_\tau = N\int d\tau\, g(\tau) k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln f_\tau(T) = \\ &= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \int g(\tau) \ln f_\tau(T) d\tau = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K(T), \end{aligned} \tag{6.44}$$

其中 $K(T)$ 由(6.41)給出．

假如我們不用分类的方法，而令 $N_\tau = 1$，我們得到

$$\bar{E}_\tau = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln f_\tau(T). \tag{6.45}$$

对所有的振子求和，并应用(6.40) $K(T)$的表示式，我們可以求出象前面一样的結果：

$$\bar{E}=\sum_{\tau}\bar{E}_{\tau}=kT^{2}\frac{\partial}{\partial T}\sum_{\tau}\ln f_{\tau}(T)=kT^{2}\frac{\partial}{\partial T}\ln K(T). \tag{6.46}$$

所以以后我們可以不去考虑分类的問題。

假如振型 τ 的能級 ϵ_r 依賴于参数 x，則振子 τ 作用于外界的广义力的平均值为

$$\bar{X}_{\tau}=\sum_{r}\bar{n}_{r}\left(-\frac{\partial\epsilon_{r}}{\partial x}\right)=-\sum_{r}\frac{\partial\epsilon_{r}}{\partial x}e^{-\epsilon_{r}/kT}/f_{\tau}(T)=kT\frac{\partial}{\partial x}\ln f_{\tau}(T). \tag{6.47}$$

这个晶体对外界作用力的公式是与非定域系(气体)系集对外界作用力的公式相似。

6.7. 晶体的热力学函数． 能量的修正

現在已經得到了晶体的平均(平衡)性质的統計公式，我們可以把它們改写为热力学的形式。完成这个过渡的最简单的办法是由下列方程

$$F=-kT\ln K(T) \tag{6.48}$$

来定义函数 F，并且指出 F 有亥姆霍兹自由能的性质。 首先我們必須比以前更加小心地考虑关于 $K(T)$ 依賴于体积的性质。到現在为止，我們都是以所有振型都处在最低量子态的系集的能量作为能量的起点。 但是我們知道，晶体的体积是随温度而改变的，而能量起点的状态也就要移动。 因此我們必須用一个不依賴于溫度的真正标准状态作为能量起点，我們选择了这样一个起点，那就是晶体的原子离解到无穷远处，同时，每个原子都在某些指定的简正状态中。晶体处在最低的可能能量状态时的能量用 $-N\chi$ 表示，所以 χ 是正的。 显然，对于一个宏观晶体来說，它的能量是正比于原子数目，而且对于承受均匀压力的規則晶体，χ 将由每个原子的体积 V/N 确定。$-N\chi$ 包含了简正振型处在最低能量状态时的剩余能量，这个剩余能量对于頻率为 ν 的振型是 $\frac{1}{2}h\nu$。

当我們应用这个能量起点时，代替 $K(T)$ 的表示式(6.41)，我們得到

$$\ln K(T)=\frac{N\chi}{kT}-N\int_{0}^{\infty}g(\nu)\ln\left(1-e^{-h\nu/kT}\right)d\nu+N\ln v_{0}\rho. \tag{6.49}$$

分布函数 $g(\nu)$ 将密切地依賴于 N 及 V，但是对給定的 V/N 值，或者更普遍地說，对給定的基本单位晶体，即晶胞的形状和大小，可以証明，当 N 很大的时候，它将趋于一个极限形式。因此很自然地引入每个原子所占的体积 V，它由下式定义：

$$V=NV, \tag{6.50}$$

并且引入一个函数 κ，其定义为

$$K(T, N, V)=[\kappa(T, V)]^N. \tag{6.51}$$

为了方便起見，将 $\kappa(T, V)$ 看作晶体中每个原子的配分函数．因此我們有

$$\ln \kappa(T, V)=\frac{\chi}{kT}-\int_0^\infty g(\nu)\ln(1-e^{-h\nu/kT})d\nu+\ln v_0\rho, \tag{6.52}$$

而(6.48)定义的 F 变为

$$F=-NkT\ln\kappa(T, V)=-NkT\ln\kappa(T, V/N). \tag{6.53}$$

我們現在来驗証 F 有自由能的性質，这就是說，它是对于独立变数 T, V, N 而言的热力学势．将 F/T 看作是 T, V, N 的函数进行微分，我們得到

$$d\left(\frac{F}{T}\right)=-Nk\left(\frac{\partial\ln\kappa}{\partial T}\right)_{V,N}dT-Nk\left(\frac{\partial\ln\kappa}{\partial V}\right)_{T,N}dV-$$
$$-k\left[\ln\kappa+N\left(\frac{\partial\ln\kappa}{\partial N}\right)_{T,N}\right]dN. \tag{6.54}$$

但是按照(6.44)与(6.51)，我們有

$$\bar{E}=NkT^2\left(\frac{\partial\ln\kappa}{\partial T}\right)_{V,N}, \tag{6.55}$$

又因为仅有的几何坐标 x 是 V，相应的广义力是压力 P，由(6.47)和(6.51)，給出

$$P=NkT\left(\frac{\partial\ln\kappa}{\partial V}\right)_{T,N}. \tag{6.56}$$

因此，将(6.54)与(6.55)和(6.56)比較，我們推出

$$d\left(\frac{F}{T}\right)=-\frac{\bar{E}}{T^2}dT-\frac{P}{T}dV-k\left\{\ln\kappa+N\left(\frac{\partial\ln\kappa}{\partial N}\right)_{T,V}\right\}dN. \tag{6.57}$$

假如我們把晶体的平均能量 $\bar{E}$ 与热力学内能 E 等同起来，則由 F 依賴于 T 的关系看到，F 恰好应当是自由能．由(6.57)給出的自由能依賴于体积的关系也是正确的．如果再假設化学势 μ 是由

$$\mu=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}=-kT\left\{\ln\kappa+N\left(\frac{\partial\ln\kappa}{\partial N}\right)_{T,V}\right\} \tag{6.58}$$

給出，則可以看到，F 具有热力学中自由能的性質．但是因为 κ 仅通过 $V/N=V$ 而依賴于 N，用(6.56)，我們有

$$-NkT\left(\frac{\partial\ln\kappa}{\partial N}\right)_{T,V}=kTV\left(\frac{\partial\ln\kappa}{\partial V}\right)_{T,N}=PV. \tag{6.59}$$

因此把(6.59)代入(6.58)，我們得到

$$\mu=-kT\ln\kappa+PV. \tag{6.60}$$

每个原子对于自由能的貢献 F 为

$$F = \mu - PV = -kT\ln\kappa, \tag{6.61}$$

这和(6.53)一致。

因此我們看出，假如我們用(6.53)所定义的F当作晶体的自由能，那么，F与V和T的关系是正确的。F和N的关系引导到(6.60)式，事实上它也是正确的，但是为了要証明这一点，一定要給N一些改变，例如由于蒸发而引起的改变。我們現在不在这里考虑这个問題，而只考虑N不变的情形。在下面，(6.53)将被認为是晶体的自由能。

6.8. 德拜近似下的热力学函数

現在我們回到德拜近似，并且将它与上一节关于热力学性质的公式联系起来，而且仅限于考虑受un均匀压力的规则晶体。在德拜近似下，簡正振型的頻率是按照(6.32)分布的，而ν_D或Θ_D依賴于$\mathsf{V} = V/N$，所以它們的剩余能量对于$-\chi$的总貢献是

$$\int_0^{\nu_D}\frac{9\nu^2}{\nu_D^3}\frac{1}{2}h\nu\,d\nu = \frac{9}{8}h\nu_D = \frac{9}{8}k\Theta_D. \tag{6.62}$$

将(6.32)代入(6.49)，我們得到

$$\ln\kappa(T,\mathsf{V}) = \frac{\chi}{kT} - \frac{9}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\nu^2\ln(1-e^{-h\nu/kT})d\nu + \ln v_0\rho =$$

$$= \frac{\chi}{kT} - 9\frac{T^3}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\xi^2\ln(1-e^{-\xi})d\xi + \ln v_0\rho. \tag{6.63}$$

結果，我們得到晶体的自由能是

$$\boldsymbol{F} = \frac{F}{N} = -\chi + 9k\frac{T^4}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\xi^2\ln(1-e^{-\xi})d\xi - kT\ln v_0\rho =$$

$$= -\chi + 3kT\ln(1-e^{-\Theta_D/T}) - \frac{3kT^4}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^3}{e^{\xi}-1}d\xi - kT\ln v_0\rho. \tag{6.64}$$

对于总能量，注意到χ和Θ_D只是T和$\mathsf{V} = V/N$的函数，我們有

$$\frac{E}{N} = -\frac{T^2}{N}\left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right]_{V,N} = kT^2\left(\frac{\partial\ln\kappa}{\partial T}\right)_{\mathsf{V}} =$$

$$= -\chi + 9k\frac{T^4}{\Theta_D^3}\left\{\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3\ln(1-e^{-\Theta_D/T})\right\} - 9k\frac{T^4}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}3\xi^2\ln(1-e^{-\xi})d\xi =$$

$$= -\chi + 9k\frac{T^4}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^3}{e^{\xi}-1}d\xi. \tag{6.65}$$

当T/Θ_D很大或很小的时候，我們很容易得到这些公式的簡单近似式。在高温

时，$T \gg \Theta_D$，則 Θ_D/T 很小；因此我們将 $\xi^3/(e^\xi-1)$ 展成 ξ 的冪級数并且逐項积分、同时也将 $\ln(1-e^{-\Theta_D/T})$ 展开成 Θ_D/T 的冪級数．这样，当 $T \gg \Theta_D$ 时，我們得到

$$F=\frac{F}{N}=-\chi+3kT\left\{\ln\frac{\Theta_D}{T}-\frac{1}{3}-\frac{3}{8}\frac{\Theta_D}{T}+\frac{1}{40}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2+O\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^4\right\}-kT\ln v_0\rho$$
$$=\left(-\chi-\frac{9}{8}k\Theta_D\right)+3kT\left\{\ln\frac{\Theta_D}{T}-\frac{1}{3}+\frac{1}{40}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2+O\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^4\right\}-kT\ln v_0\rho \tag{6.66}$$

及

$$\frac{E}{N}=\left(-\chi-\frac{9}{8}k\Theta_D\right)+3kT\left\{1+\frac{1}{20}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2+O\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^4\right\}. \tag{6.67}$$

我們注意到，Θ_D 項剛好和 $-\chi$ 里的剩余能項相抵消，并且这个公式中沒有 $(\Theta_D/T)^4$ 項．

在低温时，我們用 $\int_0^\infty-\int_{\Theta_D/T}^\infty$ 代替 $\int_0^{\Theta_D/T}$，用(6.17)計算这无穷积分、并且用分部积分，则得到第二个积分的近似式．当 $T \ll \Theta_D$ 时，我們得到

$$F=\frac{F}{N}=-\chi-kT\ln v_0\rho-3kT\left\{\frac{\pi^4}{15}\frac{T^3}{\Theta_D^3}-3\frac{T}{\Theta_D}e^{-\Theta_D/T}+O\left(\frac{T^2}{\Theta_D^2}e^{-\Theta_D/T}\right)\right\} \tag{6.68}$$

及

$$E=\frac{E}{N}=-\chi+3kT\left\{\frac{\pi^4}{5}\frac{T^3}{\Theta_D^3}-3e^{-\Theta_D/T}+O\left(\frac{T}{\Theta_D}e^{-\Theta_D/T}\right)\right\}. \tag{6.69}$$

将(6.65)对温度微分而保持 V，N 恆定，因为 χ 和 Θ_D 只是 V 的函数，所以也保持恆定，这样我們得到原子晶体在恆定体积下的原子热容量 C_V，

$$\frac{C_V}{k}=\frac{\partial}{\partial T}\left\{9T\frac{T^3}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^3}{e^\xi-1}d\xi\right\}=$$
$$=9\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^4e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi=3\mathscr{D}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right), \tag{6.70}$$

其中 $\mathscr{D}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$ 即所謂德拜函数，列在表 6.1 中．

在高温和低温时，由上面所給出的近似 E 值能直接得到 C_V 的形式．即，当在高温时，

$$C_V=3k\left\{1-\frac{1}{20}\frac{\Theta_D^2}{T^2}+O\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^4\right\}; \tag{6.71}$$

表6.1.　德拜函数，$\mathscr{D}(\Theta_D/T)$

当 $T/\Theta_D \ll 1$，$\mathscr{D}(\Theta_D/T) \cong 77.92729\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$

Θ_D/T	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.0	1.0000	0.9995	0.9980	0.9955	0.9920	0.9876	0.9822	0.9759	0.9687	0.9606	0.9517
1.0	0.9517	0.9420	0.9315	0.9203	0.9085	0.8960	0.8828	0.8692	0.8550	0.8404	0.8254
2.0	0.8254	0.8100	0.7943	0.7784	0.7622	0.7459	0.7294	0.7128	0.6961	0.6794	0.6628
3.0	0.6628	0.6461	0.6296	0.6131	0.5968	0.5807	0.5647	0.5490	0.5334	0.5181	0.5031
4.0	0.5031	0.4883	0.4738	0.4595	0.4456	0.4320	0.4187	0.4057	0.3930	0.3807	0.3686
5.0	0.3686	0.3569	0.3455	0.3345	0.3237	0.3133	0.3031	0.2933	0.2838	0.2745	0.2656
6.0	0.2656	0.2569	0.2486	0.2405	0.2326	0.2251	0.2177	0.2107	0.2038	0.1972	0.1909
7.0	0.1909	0.1847	0.1788	0.1730	0.1675	0.1622	0.1570	0.1521	0.1473	0.1426	0.1382
8.0	0.1382	0.1339	0.1297	0.1257	0.1219	0.1182	0.1146	0.1111	0.1078	0.1046	0.1015
9.0	0.1015	0.09847	0.09558	0.09280	0.09011	0.08751	0.08500	0.08259	0.08025	0.07800	0.07582
10.0	0.07582	0.07372	0.07169	0.06973	0.06783	0.06000	0.06424	0.06253	0.06087	0.05928	0.05773
11.0	0.05773	0.05624	0.05479	0.05339	0.05204	0.05073	0.04946	0.04823	0.04705	0.04590	0.04478
12.0	0.04478	0.04370	0.04265	0.04164	0.04066	0.03970	0.03878	0.03788	0.03701	0.03617	0.03585
13.0	0.03585	0.03455	0.03378	0.03303	0.03230	0.03160	0.03091	0.03024	0.02959	0.02896	0.02835
14.0	0.02835	0.02776	0.02718	0.02661	0.02607	0.02553	0.02501	0.02451	0.02402	0.02354	0.02307
15.0	0.02307	0.02262	0.02218	0.02174	0.02132	0.02092	0.02052	0.02013	0.01975	0.01938	0.01902

在低温时，

$$C_V = 3k\left\{\frac{4\pi^4}{5}\frac{T^3}{\Theta_D^3} + O\left(\frac{T}{\Theta_D}e^{-\Theta_D/T}\right)\right\}. \tag{6.72}$$

6.9. 德拜近似与实驗的比較

在高温时，C_V 的德拜理論值是 $3k$. 在 $T > 3\Theta_D$ 的范围内，这个值是精确的，其誤差在 $\frac{1}{2}\%$ 之內. 实际上这是均分定理的一个例子，这个結果在实际应用上比德拜理論更为广泛，即使在 $g(\nu)$ 和 $\alpha\nu^2$ 差别很大，只要 $T > 3h\nu_{max}/k$，这个結果仍然正确. $C_V = 3k$，即克原子热容量是 6 卡/度. 这就是古老的杜隆 (Dulong) 和珀替 (Petit) 定律的一个改进形式. 这个定律叙述說：对于所有在固态的元素，其克原子热容量近似地是 6.4 卡/度. 应当指出，在这个定律中，所指的比热是 C_P，即恆定压力下的热容量，对任何物质来説，两种热容量由下列热力学公式

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\alpha^2 TV}{\beta} \tag{6.73}$$

联系着，其中 α 是热膨胀系数，β 是等温静水压縮系数. $\mathbf{N}C_P$ 減去 $\mathbf{N}C_V$ 的平均数是 0.4 卡/度-克原子. 所以在高温时，杜隆-珀替定律与德拜理論是相符合的. 把校正式(6.73)用到固体单质和化合物上去的时候，发現 $\mathbf{N}C_V$ 的理論值是 $3R$ 只对适当的温度适用，对太高的温度就不能适用了，因为温度太高的时候，用簡正振型作近似变得不合适了. 对某些金属，尤其是过渡族金属，与德拜理論的偏离比較大，这是因为它們有比較显著的电子能量的比热，而我們沒有把它計算在内.

在低温时，C_V 应該按照德拜近似，象 T^3 一样变化. 在 $T < \Theta_D/10$ 的时候，偏离最多是 2%. 这个依賴于温度的关系在很多物质中都已經被証实了，但是对于另一些物质，C_V/T^3 并不是常数，这是因为温度还不够低，不足以使得主要的簡正振型都按照所假設的 $\alpha\nu^2$ 定律来分布. 布拉克曼的研究指出，事实上眞正的 T^3 规律只在极低温度下才会发生；而許多显著的 T^3 区域是偶然的，因为 C_V 在温度継續降低时又发生了与此規律的偏离，而仅在更加低的温度下才給出最后的 T^3 变化. 事实上，对于金属很难期望得到一个眞正的 T^3 区域，因为自由电子的比热，在达到这个关系之前变成主要的了，而自由电子的比热是和温度 T 成正比的. 在这区域中，假如要使理論仍然与实驗相合，則应将 Θ_D 的值大大地压低.

在中温时，C_V/k 的德拜値是 Θ_D/T 的普适函数，由(6.70)和表 6.1 給出. 令实驗数据在一个温度間隔內与理論值相合就可以定出 Θ_D. 这样确定的 Θ_D 值列在表

6.2 中（对于 Na, Cu, Fe, FeS_2, 当超过表中所列的温度上限时，实驗値要比理論値高些）.

表 6.2. 德拜特性溫度

物 质	溫度区間(°K)	Θ_D(°K)	物 质	溫度区間(°K)	Θ_D(°K)
Pb	14—573	88	KCl	23—550	230
Tl	23—301	96	Zn	33—673	235
Hg	31—232	97	NaCl	25—664	281
I	22—298	106	Cu	14—773	315
Cd	50—380	168	Al	19—773	398
Na	50—240	172	Fe	32—95	453
KBr	79—417	177	CaF_2(萤石)	17—328	474
Ag	35—873	215	FeS_2	22—57	645
Ca	22—62	226	C(金刚石)	30—1169	1860

作为理論的最后检驗，我們用由某物质的 C_V-T 的实驗曲綫求出与它相适合的 Θ_D 值，并与从它的弹性系数計算出来的 Θ_D 值比較．对于各向同性的固体，有两个弹性系数，我們可以取压縮系数 β 及泊松（Poisson）比 σ．声速 c_l 及 c_t 用 β 和 σ 表示如下：

$$c_l^2 = \frac{3(1-\sigma)}{(1+\sigma)\beta\rho}, \quad c_t^2 = \frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)\beta\rho}, \tag{6.74}$$

其中 ρ 是密度．把(6.74)代入到联結(6.12)及(6.35)所得到的等式

$$\frac{1}{\Theta_D^3} = \frac{4\pi V}{9N}\frac{k^3}{h^3}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right), \tag{6.75}$$

就得到 Θ_D 用 β, σ 及 ρ 表示的表达式．对于四种物质所作的比較列在表 6.3 中．

表 6.3.

物 质	ρ (克/厘米³)	$\beta \times 10^{12}$(厘米²/达因)	σ	Θ_D(由 C_V 求出的)	Θ_D(由弹性系数求出的)
Al	2.71	1.36	0.337	398	402
Cu	8.96	0.74	0.334	315	332
Ag	10.53	0.92	0.379	215	214
Pb	11.32	2.0	0.446	88	73

6.10. 由分子組成的晶体

德拜理論的計算公式只对由一种原子組成的晶体能够直接应用．現在我們来考虑晶体包含有一种或多种元素而其中的原子都已組成为分子的情形．設晶体包含有 N 个分子，而每个分子是由 s 个原子組成的．显然，作为近似我們可以假定有 $3N$ 个

振型其频率分布是按照德拜理論的，把其余 $3N(s-1)$ 个振型看作属于分子内部自由度的．这是因为作为第一次近似可以認为排列在晶体格子上的分子其内部运动是彼此互不干扰的．这样，由分子組成的晶体其配分函数 $K(T)$ 可以写为

$$\ln K(T)=\frac{N\chi}{kT}-9N\frac{T^3}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\xi^2\ln(1-e^{-\xi})d\xi+N\ln j(T),$$

其中 $j(T)$ 是包括电子运动及原子核自旋在内的关于分子内部自由度的配分函数，通常除电子运动外，晶体中数目为 $3(s-1)$ 的每个分子的内部自由度，可以近似地看作有同样频率的簡諧振动．因此，它們对于热力学函数的貢献往往写作爱因斯坦項．假如这些頻率用 $k\Theta_1/h,\cdots,k\Theta_s/h,\cdots,k\Theta_{3s}/h$ 或者一般地用 $k\Theta_i/h$ 表示，则晶体配分函数的形式为

$$\ln K(T)=\frac{N\chi}{kT}-9N\frac{T^3}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\xi^2\ln(1-e^{-\xi})d\xi-$$
$$-N\sum_{i=4}^{3s}\ln(1-e^{-\Theta_i/T})+N\ln v_0\Pi\rho, \tag{6.76}$$

其中 $\Pi\rho$ 是每个分子中原子核自旋的乘积．相应的自由能和内能为

$$\frac{F}{N}=-\chi+9k\frac{T^4}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\xi^2\ln(1-e^{-\xi})d\xi+$$
$$+kT\sum_{i=4}^{3s}\ln(1-e^{-\Theta_i/T})-kT\ln v_0\Pi\rho \tag{6.77}$$

及

$$\frac{E}{N}=-\chi+9k\frac{T^4}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^3}{e^{\xi}-1}d\xi+kT\sum_{i=4}^{3s}\frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T}-1}. \tag{6.78}$$

将(6.78)对 T 微分，我們能够得到热容量

$$C_V=3k\mathscr{D}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)+k\sum_{i=4}^{3s}\frac{(\Theta_i/T)^2e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T}-1)^2}. \tag{6.79}$$

有时可以遇到这种情形，即晶体中分子的一个、两个或三个内部自由度近似地看作轉动要比作为振动来描述更好些．这种可能性首先是由西蒙 (Simon) 指出并由泡令加以研究，他也考虑了在温度降低及取向势能比 kT 更重要的时候，从一个几乎是自由的轉动变成为振动的过程．在一个很狭的温度范围内有不同程度的急剧的轉变．对不同的情况采用不同的近似是必要的，因为眞正的振动并不是諧和的，可能它在低能級的时候象一个諧振子，而在高能級的时候象一个"自由"轉子． 当用自由轉动的近似比用振动近似更合适的时候，一个、两个或三个爱因斯坦項就要用一維、两

維或三維轉子的配分函数来代替.

6.11. 离子或复杂晶格晶体

如果晶体中所有的原子并不是同一类型的，或虽是同一类型但并不是处在晶格中的相似的位置上，那么它們就組成若干个晶胞，每一个包含有 s 个原子，而晶胞则是互相重复的. 一个包含有 N 个晶胞的晶体，包含 sN 个原子，就可以有 $3s$ 組不同的簡正振型和頻率. 每一組的波数(波长的倒数)在三維空間中的分布是均匀的，在此空間中，球极坐标代表波数而法綫方向代表波的方向. 波恩的这个結果是严格的，但是在頻率与波数之間的关系沒有建立之前，我們并不能用它来計算配分函数.

为了建立波数与頻率的关系，我們先計算一个一維等距排列的原子的运动. 首先我們考虑都是同种原子的情形，由坐标原点起給各个原子以連接的号碼 1 到 N. 令 x_n 是第 n 个原子离开其平衡点的位移. 此外，我們假設每个原子仅与其近邻之間有作用力. 在这些簡化条件下，第 n 个原子的运动方程是

$$m\frac{d^2x_n}{dt^2} = -\mu[(x_n - x_{n-1}) - (x_{n+1} - x_n)], \tag{6.80}$$

其中 μ 是一对原子的弹性系数，m 是原子質量. 在两端的原子，它的运动方程显然与内部原子的运动方程不同，因为边上的原子少了一个邻居. 这个事实使得(6.80)的求解过程复杂化了；但是，我們可以設法应用波恩和馮·卡門首先提出的方法来避免这个困难. 我們假設在此原子鏈的每一边加上一些原子，其目的是使得边上原子的运动方程与内部原子的运动方程一样. 只要原子数目充分大，这样做决不会太影响頻率分布. 此外，我們假設 x_1 的位相与假想的第 $(N+1)$ 个原子的位相一样. 因此，实际上，我們是在无穷排列上截取了 N 个原子的一段. 令波长为 N 个原子排列的长度約数，则可求出可能的自由度数目.

取函数

$$x_n(l,\nu) = Ae^{2\pi i\left(\frac{l}{N}n-\nu t\right)}, \tag{6.81}$$

其中 A 是常数，l 是滿足边界条件的整数，这样，(6.80)簡化为

$$-4\pi^2 m\nu^2 = -\mu 2\left(1-\cos\frac{2\pi l}{N}\right) = -4\mu\sin^2\frac{\pi l}{N}. \tag{6.82}$$

方程(6.80)的解(6.81)实际上是波长为 $\lambda = Na/l$ 的行波，a 是平衡时原子間距，波数 $\sigma = l/Na$，其頻率为 ν. 取(6.82)的平方根，我們得到

$$\nu = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\mu}{m}}\left|\sin\frac{\pi l}{N}\right| = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\mu}{m}}\left|\sin\pi\sigma a\right|. \tag{6.83}$$

可能的最大的波数对应于 $l = \pm N/2$，"+"号对应于前进波，"−"号对应于后退波。因此 σ 的范围在 $-\frac{1}{2a}$ 与 $+\frac{1}{2a}$ 之間。当 N 很大的时候，我們可以将(6.83)考虑为連續函数。因此，方程可以用图表示出来。当 σ 值小的时候，正如我們所想象的，

$$v = a\sqrt{\frac{\mu}{m}}|\sigma|. \tag{6.84}$$

但是当 σ 值大的时候，如图 6.2 所示，v 增加得較慢。

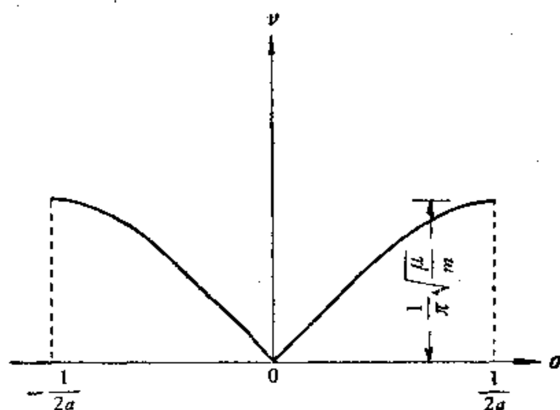


图 6.2.

現在让我們把質量为 M 的原子，加在質量为 m 的原子的中点上，使相邻原子的間距变成 $a/2$。我們把每个原子依次加上由 1 到 $2N$ 的正整数附标，则奇数附标对应于質量为 m 的原子，偶数附标对应于質量为 M 的原子。运动方程为

$$\left.\begin{aligned} m\frac{d^2x_{2n+1}}{dt^2} &= -\mu[(x_{2n+1}-x_{2n})-(x_{2n+2}-x_{2n+1})],\\ M\frac{d^2x_{2n}}{dt^2} &= -\mu[(x_{2n}-x_{2n+1})-(x_{2n+1}-x_{2n})],\end{aligned}\right\} \tag{6.85}$$

其中 μ 是与不同类的近邻原子之間的弹性系数，并且只考虑近邻的作用力。适合(6.85)的解是

$$\left.\begin{aligned} x_{2n+1} &= Ae^{2\pi i\left(l\frac{2n+1}{2N}-\nu t\right)},\\ x_{2n} &= Be^{2\pi i\left(l\frac{2n}{2N}-\nu t\right)},\end{aligned}\right\} \tag{6.86}$$

其中 l 是正整数。在这种情形下，波数 σ 等于 l/Na。将(6.86)代入(6.85)，我們得到

$$\left.\begin{aligned} (4\pi^2 m\nu^2 - 2\mu)A + 2\mu\cos(\pi\sigma a)B &= 0,\\ 2\mu\cos(\pi\sigma a)A + (4\pi^2 M\nu^2 - 2\mu)B &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{6.87}$$

因此，非零解由下式給出：

$$(4\pi^2 M\nu^2 - 2\mu)(4\pi^2 m\nu^2 - 2\mu) - 4\mu^2\cos^2(\pi\sigma a) = 0. \tag{6.88}$$

解 ν^2，我們有

$$\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2}\frac{\mu}{mM}\left[M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm\cos 2\pi\sigma a}\,\right]. \tag{6.89}$$

振幅比率 A/B 为

$$\frac{A}{B} = \frac{2M\cos\pi\sigma a}{\left[M - m \mp \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm\cos 2\pi\sigma a}\right]}. \tag{6.90}$$

σ 的有效区間仍旧是由 $-\frac{1}{2a}$ 到 $+\frac{1}{2a}$. 但是現在对于每一个波数或波长，有两个頻率与之相应，它們对应于(6.89)式中取不同符号时的 ν 值，一个頻率高些，另一个低些，如图 6.3 所示. 当 $M \gg m$ 时，两种頻率相差很大. 对于頻率較低的那些振型，頻率与波数的关系近似地成正比. 对于頻率較高的那些振型，頻率几乎不依賴于

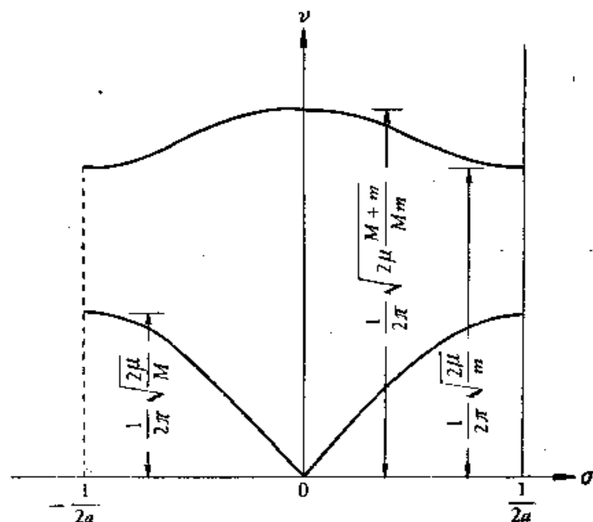


图 6.3.

波数而保持常数. 由(6.90)看出，对于比較低的那些頻率(取下边的符号)，比率 A/B 是正的，因此，輕質点和重質点之間的位相差不多相同，如图 6.4 所示. 对于比較高的那些頻率(取上边的符号)，比率 A/B 是負的，因此，輕質点和重質点之間的位相几乎相反，如图 6.5 所示.

波恩利用晶体的这两种性質上十分不同的振型这一特点，建立了一个近似方法、計算离子晶体或复杂晶格的配分函数. 他提出，将所有的振型分成两类，通常称为声



图 6.4.

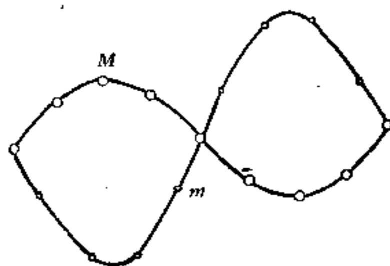


图 6.5.

学的和光学的(紅外). 声学振型在波数很小时,頻率正比于波数. 因此传播速度 c_a 是

$$c_a = \nu/\sigma.$$

速度 c_a 实际上是与 σ 有关的,但是波恩略去了这一变化,这等于把德拜近似应用在这种类型上. 对于光学振型,波恩把頻率考虑作常数而不依賴于波长. 在 N 个单胞組成的晶体中,每一組这样的振型包含有 N 个相同的頻率. 这就是爱因斯坦近似. 因此,在这粗略的近似下,对于配分函数和作为結果的热力学函数,每一組声学振型貢献一个德拜項而由 N 个光学振型組成的每一組貢献一个爱因斯坦項.

現在剩下的問題是,在 $3s$ 組振型中有多少組是声学的;有多少組是光学的,或者粗略地說,它們的頻率是为德拜近似所代表还是由爱因斯坦近似所代表. 問題的回答就要看具体的晶体結构而定了. 在 § 6.10 中已經看到,当每一个晶胞可以眞正地看作是一个单个分子的时候,很自然地取 3 組振型是声学的(一共包含 $3N$ 个頻率),以及 $3(s-1)$ 組振型是光学的(每一組有 N 个相等的光学頻率). 对于两个质量几乎相等原子組成的簡单离子晶体,例如氯化鉀 (KCl),显然,因为氯和鉀离子都差不多重,假設它有 6 个声学組而每一組有 N 个声学頻率,这是一个比較好的近似. 对当质量差別較大的晶体,这样的近似就变坏了. 象碳酸鈣 ($CaCO_3$),因为鈣比碳和氧重得多,而碳、氧的重量相差不太大,我們应当預期它的十五組振型中,有九組一定是光学的,它的頻率相当高;三組一定是声学的;其他的三組似乎与它們都不同,則是中間性质的,它們的頻率很小而頻率随波数有显著的改变. 在所有的这些分析中,一定要回想到声学振型在低頻时,一定遵守 $g(\nu) \sim \alpha\nu^2$, 而在高頻时,可能与此規律有偏离.

因此,我們可以把任何晶体的配分函数,包括分子或基的自由轉动配分函数在内,粗略地用 $3s$ 个配分函数的乘积所表示,其中至少有三个是德拜类型的;其余都是爱因斯坦类型的. 在高温,当 $T \gg \Theta_D$ 时,每一种类型对于单个基本晶胞所貢献的热

容量是 k，而在极低的温度 $T \ll \Theta_D$ 时，当 T 趋于零时每一类型对热容所貢献的一項也趋于零．因此，只有在温度 T 与 Θ_D 相近或者至少比 Θ_D 不十分小的范围內，两种类型之間的差别才是显著的．事实上，从經驗上看，我們发現很多簡单化合物晶体的热容量用簡单的德拜公式就够了，其中每个原子有三項而只用一个 Θ_D 値．Θ_D 値已經列在 § 6.9 的表中．对于苯晶体，洛尔德（Lord），阿尔別格（Ahlberg）和安卓斯（Andraws）用了六个德拜項，三个是分子之間的振动項，三个是耦合扭振項．其余的三十个分子內部振型是光学振型，它的頻率为对自由苯分子所观测的振动頻率．因为分子內部振动頻率相当高，而在 60°K 时爱因斯坦項可以忽略不計，所以低于这个温度的时候只有六个德拜項需要考虑．只用一个 $\Theta_D = 150°$ 把德拜項相加而成 $6k\mathscr{D}(\Theta_D/T)$，就能得到与实驗数据符合得很好的結果．

6.12. 金属和絕緣体

在上几节中，我們并沒有去区分导体和絕緣体，因为我們并沒有考虑电子在晶体中的运动．当我們考虑电子对固体的热力学性質的貢献的时候，我們就一定要把晶体区分成金属和絕緣体两大类．在金属中，电子基本上是在排列成規則晶格的、荷正电的原子核所产生三維周期場中自由运动．电子运动所引起的电子热容量，在非常低的温度或者非常高的温度下是重要的．但是，在我們計算电子的貢献之前，最好是先对导体和絕緣体之間的区别作一个簡单的定性的解释．

电子在三維周期力場中的运动可以用两个近似方法来研究．这两种近似方法是：首先我們可以从晶体中的原子按照其正常的排列方式，但其間距离很大的情形下开始，应用原子本征函数作为电子状态的第一次近似，并且問：当其間的距离縮短成实际晶体的間距的时候，原子状态受到了怎样的微扰．另一方面，我們可以从电子在均匀势場中的自由运动开始，而研究当势場具有周期为晶格常数的周期性小改变时电子状态所受的影响．两种方法都引导到相同的普遍結果，而在不同的情况下，某一种可能給出比較好的物理图象．如对于束縛較松的状态，以原子作出发点比較好；反过来对于較紧的束縛状态，从均匀势場作出发点比較好．

为了直接描述在晶体中电子的分布和它的普遍性質，以原子作出发点比較好．首先考虑由 N 个相同的原子核按正常晶体排列，而加大其距离的系統．对于每一組三个量子数的（自旋不在其內）値，每个原子核对于两个电子自旋方向中的每一个提供一个状态：因此 N 个原子核有 $2N$ 个相似的状态．在間距大的时候，它們有完全相同的能量，并且事实上构成了一个 $2N$ 重退化状态．假如現在減小原子核排列的距

离，那么由于原子核之間的交互作用，此 $2N$ 重退化状态就分裂成一群状态，其能量分布在一个能带之中，能带的寬度是随排列的距离减小而增加的，但是它不依賴于 N，或至少当 N 很大的时候是不依賴于 N 的．普遍地說，一个能带包含有 N 个不同的能級，而每一个能級中的电子可能有两种自旋中的一个．因此，这样的一个带最多只能安放 $2N$ 个电子．能带中每一个状态的能量在加入电子时，由于电量的改变能量也有一些修正，但是这些修正不能改变状态的数目和状态的特性．因为能带寬度 B 与 N 无关，相邻能量状态之間的間距的数量級为 B/N；因此当 N 很大的时候，間距就变得非常小，对于实际晶体，能带中的各个状态实际上构成了一个連續区域．可以指出，每一个相应于一定电子能量的原子本征函数，由于晶体中的交互作用，变成 N 个状态的一个带，每一个状态可以安放两个有相反自旋的电子．这些属于不同原子本征函数的能带之間可能重迭，也可能不重迭；但是在这一点上区别是很大的，晶体的电学性質会由于这一点而有本質的不同．

在絕对零度时，晶格中的电子只占据能量較低的那些状态．甚至于在高温时，这一点还是近似正确的．如果一能带被电子完全塡滿，这个带中的电子称为**束縛电子**．假如在最高能带或較高的一些能带包含的电子并不是塡滿了的，这些带中的电子叫**自由电子**．自由电子将塡充在离开由束縛电子充滿了的能带不远、較高的状态中（严格地說这一点在絕对零度是完全正确的，而在較高的温度，只是一种近似）．这些状态可以是处在一个能带中的，例如在碱金属中；或者也可以是处在两个重迭的能带中，例如在过渡族金属中．在下一节里，我們将討論这些例子．在絕对零度下包含电子的最高的能带是完全塡滿的还是塡充了一部分，这一点将說明晶体的电学性質的不同，也就是說可以按照它們有沒有自由电子来說明它們的电学性質．

我們先来叙述一下良导体与不良导体之間的不同的性質，由这里我們可以看到，把固体区分为良导体与不良导体，这不仅是一个一般的区别，而是有它的深刻意义的．我們知道，良导体有下列性質：电阻随温度的上升而增加，并且随杂質含量的增加而增加．但对于不良导体来說，当温度到达某一定值之前，它的电阻却随温度的上升而迅速减小，而且一般地說，电阻随杂質含量增加而降低．具有上述性質的不良导体称为半导体，当它的导电性非常差时就称为絕緣体．在半导体与絕緣体之間沒有象它与金属之間的严格的分界限．

周期場中的电子的量子理論提供了这样分类的基础．假如在低温时，包含电子的最高能带只部分地塡滿电子，那么在任何温度下，塡充于頂端的能級中的电子，可以很容易地跃迁到相邻的、空的能态中去，有上面性質的是良导体，即金属．反之，

假如包含有电子的最高能带在低温下完全充满电子，而且与比这高的相邻能带之間为明显的禁区所分开，因此使在低温时电子不能自由跃迁，这样的物质是絕緣体；当温度升高时，可能有一小部分电子由热激发而跑到較高的空的能带中去．一般說来，当温度升高时，在原来几乎是空的能带中电子有所增加，而同时在原来为电子所充满的能带中也产生了自由空穴，这些空穴的作用很象在近满带中的自由"正电子"，两者都可以发生跃迁到相邻的状态中去，所以这种物质，当温度升得愈高，传导能力也愈高．因此我們把固体区分成金属和絕緣体，这样的做法是有着一定的理論根据，但上面的簡单說明，就已經是很清楚的了．

如果我們問：給定一組N个一定类型的原子(或分子)，它們組成晶格是金属还是絕緣体？关于作这样的判断所必要的实际計算，現在还不是在一切情况下都能成功地作出来．我們仅仅将簡单地描述一下一些具体的情况：碱金属原子有单个价电子在s状态，它的能量和其他核心的电子的状态分得很开．在由N个原子所組成的晶体中，有一个s带可以容納$2N$个电子，而現在只有N个电子填充在里面．因此碱金属元素的固体是金属．我們可以考虑其他情况，并且試图論証任何奇数价的原子(或者有奇数的剩余价的分子，如 NO 或 TiN)。在固态中組成的也一定是金属．但是这一点并不是永远是正确的．要弄清楚这一点只要考虑一下卤族元素就可以了．卤素原子有未满的外壳层包含七个价电子而不是八个．假如原子能够組成原子晶格，外壳层的四个原子本征函数将組成可以容納$8N$个电子的状态所組成的一个带或一些带．由于只有$7N$个电子，所以将形成金属，但事实上却不是这样．这是由于卤素原子从能量上考虑，是利于首先形成双原子分子而不是晶体格子，晶格是由这些分子构成而不是由原子构成．分子的电子状态每一个都是被两个电子所占满的，并且可能形成的晶体状态的能带都是完全满的(或是完全空的)，所以这个固体是絕緣体．同样情形，TiN 构成导体，而 NO 就不是．据推测，NO 分子首先聚合成 N_2O_2，在其中，所有分子的电子状态都被完全占据了，因此就給出被完全填满的晶格的能带．相反的情形也可能遇見：原子的电子状态把低能級都占满了，組成的固体也并不一定是絕緣体，因为假如其他原子状态的能量离开基态的能量并不十分远，那么相应的带就会重迭，而晶格就具有金属的性质．碱土金属就是一个例子．自由原子有两个s电子而将最后的s壳填满，但是在晶体中，s能带和p能带是相重迭的，所以晶体是金属．因此現在仍然必須要根据关于电子能带的性质和排列来討論每一个晶态固体的电学性质，理論对于两种物质类型給出其各自的地位．

我們在这里必須着重地指出，物质的性质是和原子或原子核的密集度有关系的，

上面所說的电子能带的出现就是一个例子． 因此我們也可以理解，当物質在非常大的压力下，原子或原子核的密集程度大大提高，电子能位的分布可以起大的变化，从而大大地改变物質的性質． 例如氫，在常压下，它是双原子分子的气体，在高压和低温下，它首先变成分子晶体，也还是不导电的固体．但是有人計算过，在 800,000 大气压下，氫的排列将引起一个基本上的变化，形成象碱金属一样的氫金属态，可压縮性增加了，而且也和碱金属一样成为电的良导体．这个事实曾被引用来解释木星、土星等大行星的内部結构，說明为什么这些基本上由氫所組成的行星，能有象观察所推論出的那样大的中心密度． 另外，我們也知道，由于原子外层电子能位的变化，在高压下，原子的化学性質会有变化，以至最后在几百万大气压下，物質的密集度大到电子能带完全重迭起来，完全失去在常压下的化学性質，外壳电子完全成为自由电子，物質又成为良导体． 这就是物質的新物态，即超高压物态，也可以称为物質第五态（第四态是物質在高温下完全电离的等离子体态）． 由于自由电子的出現，在第五态中的物質不但密度高，而且能导电． 因此我們就可以再来审查地球内部由鉄鎳合金构成的旧假說，看看这个假說是否合理：有人認为地球内部集聚那么大量的鉄和鎳是不可能的，地球内部确实具有鉄鎳合金在一般压力下的密度，而且由于地球磁場的存在而推論地球内部物質是导电的；但这些人說，地球内部物質还是与地球外壳的岩石具有相类似的原子成分，只不过它处在高压下，岩石变性了，进入了第五态，不但密度大大提高，而且能导电． 这一种新假說是很有启发性的． 这还是說原子的外层电子变成自由电子；在极限状态下，如恆星中的白矮星，象 van Maanen 星，其密度約为每立方厘米 50 万克，是普通水的 50 万倍，那就不但外层电子，而是所有电子都挤成了自由电子．这些事例充分說明了物質分为导体和絕緣体的相对性，在高压密集的第五态，物質都变成导体．

对于常压下的金属理論，最簡单的是特鲁得（Drude），劳伦兹（Lorentz）和索末菲（Sommerfeld）建立的，他們的理論着重于討論自由电子，即所謂金属的自由电子理論． 在这个模型下，金属的性質决定于温度、金属体积、自由电子的数目 N 和自由电子的势能 $-\chi_0$，我們取金属外边的自由空間中势能是零． 立刻会有这样的問題，就是究竟有多少电子可以看作是自由的．对于碱金属，按我們以前的討論，自然会認为每个原子有一个自由电子． 对于其他金属，这个数目必須用与物質不同的电学性質的实驗数据相比較的方法确定． 在索末菲理論中，假設金属中的均匀势能 $-\chi_0$ 与温度无关，但我們沒有来判断这个假設的直接方法． 唯一的証明是所推导出来的理論值在形式上是与实驗观測一致的．在下一节中，我們将很詳細的对待索末菲理論，

而作为費米-狄拉克統計应用的一个最好的例子.

6.13. 电子气的統計

我們知道,电子是遵守費米-狄拉克統計的,按照这个統計方法,在N个电子中,在能量为ϵ_r、权重为ϖ_r的状态r中的电子数n_r由下式給出:

$$n_r = \frac{\varpi_r}{1 + \frac{1}{\lambda} e^{\epsilon_r/kT}}, \tag{6.91}$$

其中λ由下式决定:

$$\sum_r n_r = N. \tag{6.92}$$

当λ滿足条件$\lambda \ll e^{\epsilon_0/kT}$时,則費米-狄拉克統計簡化成經典統計. 但是,对于金屬中的自由电子来講,即使温度高达2000°K,这个条件并不滿足. 事实上恰巧相反是滿足,

$$\lambda \gg e^{\epsilon_0/kT}. \tag{6.93}$$

这样,对于金屬中的自由电子,我們必須要把它們当做遵守費米-狄拉克統計的系集来处理.

我們可以在这里指出,在与金屬处于平衡的蒸气相中,电子密度是很小的,尽管电子的質量也很小,在气相中的电子还是滿足簡化为經典統計的条件. 假如我們把一个静止于气相中的自由电子的能量取为零,則在气相中,我們就有通常的对于理想气体的公式

$$\lambda = \frac{N}{V} \frac{h^3}{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}, \tag{6.94}$$

其中m_e是电子的質量,分母中的因子2是和两个电子自旋可能的方向有关的权重因子.

对于金屬中的自由电子,我們必須从λ同时滿足(6.91)和(6.92)来决定它,也就是說,我們需要解下列方程求出λ:

$$N = \sum_r \frac{\varpi_r}{1 + \frac{1}{\lambda} e^{\epsilon_r/kT}}. \tag{6.95}$$

在开始的时候,把一个在金屬中静止的电子的能量取做能量起点是比較方便的. 在以后的时期可以很容易把它轉换为其他能量起点的情形. 第一步是計算能量値. 参照§4.17可知,关于一个質点在边长为a, b, c的方盒子中运动,其量子状态由取所

有非零正整数值的量子数 l, m, n 所表征。其能量值为

$$\epsilon_{l,m,n} = \frac{h^2}{8m_e}\left(\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2}\right).$$

对于质点来說,这些状态是非退化的,但是对于电子来說,由于电子自旋,每一个状态都有权重 $\varpi_{l,m,n} = 2$。

現在将所有能量相等的状态集合在一起是比較方便的。具有能量值为 ϵ_r 的所有状态的量子数值 l, m, n 处在橢球

$$\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} + \frac{n^2}{c^2} = \frac{8m_e\epsilon_r}{h^2} \tag{6.96}$$

正的卦限的表面上。并且能量等于和小于 ϵ_r 的所有状态都处在这个橢球正的卦限之内。但是在这八分之一的橢球内具有正整数坐标的点的数目在效果上等于八分之一橢球的体积,也就是等于

$$\frac{\pi}{6}\left(\frac{8m_e\epsilon_r}{h^2}\right)^{3/2} abc = \frac{\pi}{6}\frac{(8m_e\epsilon_r)^{3/2}}{h^3}V, \tag{6.97}$$

其中 V 是容器的体积。已經証明过,(6.97)不依賴于容器的形状。由于电子自旋,能量小于和等于 ϵ_r 的电子状态数目,恰好是它的一倍,即等于

$$2\frac{\pi}{6}\frac{(8m_e\epsilon_r)^{3/2}}{h^3}V. \tag{6.98}$$

为了得到能量在 ϵ_r 到 $\epsilon_r + d\epsilon_r$ 范围内电子状态的数目,我們微分(6.98)而得到

$$2\frac{\pi}{4}\frac{(8m_e)^{3/2}}{h^3}V\epsilon_r^{1/2}d\epsilon_r. \tag{6.99}$$

假如我們把这些状态都当作一个能量为 ϵ_r 的退化状态,那么表示式(6.99)变作相应的权重 ϖ_r。把 ϖ_r 的这个值代入(6.95)中并且用积分代替求和,我們得到

$$N = 2\frac{\pi}{4}\frac{(8m_e)^{3/2}}{h^3}V\int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}d\epsilon}{1+\frac{1}{\lambda}e^{\epsilon/kT}} =$$

$$= 2\frac{\pi}{4}\frac{(8m_ekT)^{3/2}}{h^3}V\int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{1+\frac{1}{\lambda}e^x}. \tag{6.100}$$

为了簡单起見,引入一个特性能量 ϵ^*,它使得能量不大于 ϵ^* 的状态的数目正好等于自由电子的总数 N。应用(6.98),我們看到这样定义的 ϵ^* 由下式給出:

$$\left.\begin{aligned} \frac{N}{V} &= 2\frac{\pi}{6}\frac{(8m_e\epsilon^*)^{3/2}}{h^3} \\ \text{或}\quad \epsilon^* &= \frac{h^2}{8m_e}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}. \end{aligned}\right\} \tag{6.101}$$

我們注意到，ϵ^* 决定于电子浓度 N/V，并且对于給定的 N/V 而言，它不依賴于温度．将(6.101)代入(6.100)，我們得到

$$1=\left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^{3/2}\frac{3}{2}\int_0^\infty\frac{\sqrt{x}\,dx}{1+\frac{1}{\lambda}e^x}. \tag{6.102}$$

为了得到电子的平均动能 E^{kin} 的表示式，我們必須在(6.100)的积分中加上一个因子 ϵ．这样，我們得到

$$E^{\text{kin}}=2\frac{\pi}{4}\frac{(8m_e)^{3/2}}{h^3}V\int_0^\infty\frac{\epsilon^{3/2}d\epsilon}{1+\frac{1}{\lambda}e^{\epsilon/kT}}=$$

$$=2\frac{\pi}{4}\frac{(8m_ekT)^{3/2}kT}{h^3}V\int_0^\infty\frac{x^{3/2}dx}{1+\frac{1}{\lambda}e^x}. \tag{6.103}$$

应用 ϵ^* 的定义，我們可以把它重新写成

$$\frac{E^{\text{kin}}}{N}=\left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^{3/2}\frac{3}{2}kT\int_0^\infty\frac{x^{3/2}dx}{1+\frac{1}{\lambda}e^x}. \tag{6.104}$$

假如我們能够計算积分(6.102)和(6.104)[1]，我們将得到一个 ϵ^* 与 λ 之間的关系及另外一个 E^{kin}/N，ϵ^* 和 λ 之間的关系．假如我們能够在它們之間消去 λ，我們将得到 E^{kin}/N 成为 ϵ^* 的函数，也就是說 E^{kin}/N 是 N/V 的函数．

6.14. λ 很小和 λ 很大时的展开式

现在我們所需要計算的两个积分是

$$I(\lambda)=\int_0^\infty\frac{x^{1/2}dx}{1+\frac{1}{\lambda}e^x} \tag{6.105}$$

和

$$J(\lambda)=\int_0^\infty\frac{x^{3/2}dx}{1+\frac{1}{\lambda}e^x}. \tag{6.106}$$

首先考虑温度很高的情形，$\lambda\ll 1$．因此我們能写成

$$I(\lambda)=\lambda\int_0^\infty\frac{x^{1/2}e^{-x}dx}{1+\lambda e^{-x}}=\lambda\sum_0^\infty(-1)^n\lambda^n\int_0^\infty x^{1/2}e^{-(n+1)x}dx=$$

$$=\sum_0^\infty(-1)^n\lambda^{n+1}\frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{(n+1)^{3/2}}=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\sum_0^\infty(-1)^n\frac{\lambda^{n+1}}{(n+1)^{3/2}}. \tag{6.107}$$

---

1) 参看 McDougall and Stoner, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **237** (1938), 67.

同样,

$$J(\lambda) = \sum_0^\infty (-1)^n \lambda^{n+1} \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{(n+1)^{5/2}} = \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \sum_0^\infty (-1)^n \frac{\lambda^{n+1}}{(n+1)^{5/2}}. \tag{6.108}$$

因此(6.102)及(6.104)給出

$$\left.\begin{aligned} 1 &= \left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \sum_0^\infty (-1)^n \frac{\lambda^{n+1}}{(n+1)^{3/2}} \\ \text{和} \qquad \frac{E^{\text{kin}}}{N} &= \left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^{3/2} kT \frac{9\sqrt{\pi}}{8} \sum_0^\infty (-1)^n \frac{\lambda^{n+1}}{(n+1)^{5/2}}. \end{aligned}\right\} \tag{6.109}$$

只取(6.109)中的两項,我們有

$$1 = \left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\left(\lambda - \frac{\lambda^2}{2^{3/2}} + \cdots\right), \tag{6.110}$$

$$\frac{E^{\text{kin}}}{N} = \left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^{3/2} kT \frac{9\sqrt{\pi}}{8}\left(\lambda - \frac{\lambda^2}{2^{5/2}} + \cdots\right). \tag{6.111}$$

在(6.110)和(6.111)之間消去 λ, 我們有

$$\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^{3/2}\left[\frac{2}{3}\frac{1}{kT}\left(\frac{E^{\text{kin}}}{N}\right) - 1\right] \cong \frac{1}{2^{5/2}}\lambda^2 \cong \frac{1}{2^{5/2}}\left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\right)^2\left(\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^3.$$

因此,对于很高的溫度,我們近似地得出

$$\frac{E^{\text{kin}}}{N} = \frac{3}{2}kT\left[1 + \frac{1}{3\sqrt{2\pi}}\left(\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^{3/2} + \cdots\right], \tag{6.112}$$

相应的每个电子的热容量是

$$C_V^e = \frac{3}{2}k\left[1 - \frac{1}{6\sqrt{2\pi}}\left(\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^{3/2} + \cdots\right]. \tag{6.113}$$

因此在高溫范圍内,自由电子也具有經典热容量 $\frac{3}{2}k$. (6.113)式是莫脫(Mott)[1]得到的.

当 λ 值比較大时,得到 $I(\lambda)$ 和 $J(\lambda)$ 的展开式是比較困难的. 一个直接方法是把巴納(Barne)迴路积分应用于展开式(6.107)和(6.108),那就是

$$\left.\begin{aligned} I(\lambda) &= \frac{\sqrt{\pi}}{2}\lambda\left(-\frac{1}{2\pi i}\right)\int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\pi}{\sin \pi s}\frac{\lambda^s ds}{(s+1)^{3/2}}, \\ J(\lambda) &= \frac{3\sqrt{\pi}}{4}\lambda\left(-\frac{1}{2\pi i}\right)\int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\pi}{\sin \pi s}\frac{\lambda^s ds}{(s+1)^{5/2}}, \end{aligned}\right\} \tag{6.114}$$

---

1) Mott, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **32** (1936), 108.

其中 $-1<\sigma<0$. 我們現在不采用这个算法，因为我們将只求一个二項展开式．那么，用福勒（Fowler）和古根汉（Guggenheim）的方法去計算这些函数将更簡单些．用分部积分，

$$I(\lambda)=\frac{1}{2}\int_0^\infty\frac{dx}{\sqrt{x}}\ln(1+\lambda e^{-x})=\frac{1}{2}\int_0^\infty\frac{dx}{\sqrt{x}}\ln(1+e^{\beta-x}),\qquad(6.115)$$

其中 $\beta=\ln\lambda$.

現在我們把积分区域在 $x=\beta$ 点分开，得到

$$\begin{aligned}2I(\lambda)&=\int_0^\beta\frac{dx}{\sqrt{x}}\ln(1+e^{\beta-x})+\int_\beta^\infty\frac{dx}{\sqrt{x}}\ln(1+e^{x-\beta})=\\&=\int_0^\beta\frac{dx}{\sqrt{x}}(\beta-x)+\int_0^\beta\frac{dx}{\sqrt{x}}\ln(1+e^{x-\beta})+\int_\beta^\infty\frac{dx}{\sqrt{x}}\ln(1+e^{\beta-x})=\\&=\int_0^\beta\frac{dx}{\sqrt{x}}(\beta-x)+\int_0^\beta\frac{dy}{\sqrt{\beta-y}}\ln(1+e^{-y})+\int_0^\infty\frac{dy}{\sqrt{\beta+y}}\ln(1+e^{-y})。\end{aligned}$$

把最后两个积分中的对数函数展开，则

$$\begin{aligned}2I(\lambda)=\int_0^\beta\frac{dx}{\sqrt{x}}(\beta-x)+\sum_{s=1}^\infty\frac{(-1)^{s-1}}{s}\int_0^\beta e^{-sy}(\beta-y)^{-\frac{1}{2}}dy+\\+\sum_{s=1}^\infty\frac{(-1)^{s-1}}{s}\int_0^\infty e^{-sy}(\beta+y)^{-\frac{1}{2}}dy.\end{aligned}$$

以上的計算是严格的． 現在我們引入近似：当 β 大的时候，在最后两个积分中，平方根都能由 $\beta^{\frac{1}{2}}$ 代替而給出主要項． 因此第一个級数的积分限可以扩展到无穷而沒有明显的誤差．这样

$$\begin{aligned}I(\lambda)&\cong\frac{1}{2}\int_0^\beta\frac{\beta-x}{\sqrt{x}}dx+\beta^{-\frac{1}{2}}\sum_{s=1}^\infty\frac{(-1)^{s-1}}{s}\int_0^\infty e^{-sy}dy\cong\\&\cong\frac{2}{3}\beta^{3/2}+\beta^{-\frac{1}{2}}\sum_{s=1}^\infty\frac{(-1)^{s-1}}{s^2}=\frac{2}{3}\beta^{3/2}+\frac{\pi^2}{12}\beta^{-\frac{1}{2}}=\\&=\frac{2}{3}(\ln\lambda)^{3/2}+\frac{\pi^2}{12}(\ln\lambda)^{-\frac{1}{2}},\end{aligned}\qquad(6.116)$$

誤差的数量級是 $O(\ln\lambda)^{-5/2}$.

将(6.116)代入(6.102)，我們有

$$\left(\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^{3/2}\cong(\ln\lambda)^{3/2}+\frac{\pi^2}{8}(\ln\lambda)^{-\frac{1}{2}}.\qquad(6.117)$$

解出 $\ln\lambda$,

$$\ln\lambda \cong \frac{\epsilon^*}{kT}\left\{1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^2\right\}. \tag{6.118}$$

我們可以应用同样的方法計算 $J(\lambda)$，得到

$$J(\lambda)=\int_0^\infty \frac{x^{3/2}dx}{1+e^{x-\beta}}=\frac{3}{2}\int_0^\infty \sqrt{x}\ln(1+e^{\beta-x})dx \cong$$

$$\cong \frac{3}{2}\int_0^\infty \sqrt{x}(\beta-x)\,dx+3\beta^{\frac{1}{2}}\sum_{s=1}^{\infty}\frac{(-1)^{s-1}}{s}\int_0^\infty e^{-sy}dy \cong$$

$$\cong \frac{2}{5}\beta^{5/2}+\frac{\pi^2}{4}\beta^{\frac{1}{2}}.$$

把它代入到(6.104)中，我們得到平均动能

$$\frac{E^{\rm kin}}{N}\cong\left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^{3/2}\frac{3}{5}kT(\ln\lambda)^{5/2}\left\{1+\frac{5\pi^2}{8}(\ln\lambda)^{-2}\right\}. \tag{6.119}$$

假如我們把(6.118)代入(6.119)，我們有

$$\frac{E^{\rm kin}}{N}\cong\frac{3}{5}\epsilon^*\left\{1-\frac{5}{2}\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^2\right\}\left\{1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^2\right\}\cong$$

$$\cong\frac{3}{5}\epsilon^*\left\{1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^2\right\}. \tag{6.120}$$

6.15. 电子气的热力学函数

按照(4.179)式，化学势与絕对活度 λ 的关系为

$$\mu = kT\ln\lambda. \tag{6.121}$$

到現在为止，我們所用的能量起点是以电子在金属内部靜止时的能量为零． 只要我們的注意力限制在单晶体的內部，这样选的能量起点是沒有多大的关系的．但是，假如我們需要考虑金属与气相平衡的时候，則应选取一个两相共同的能量起点，最合适的选择是把蒸气中靜止状态的能量作为零点． 改变到这一个零点，則(6.118)就変成

$$\ln\lambda\cong-\frac{\chi_0}{kT}+\frac{\epsilon^*}{kT}-\frac{\pi^2}{12}\frac{kT}{\epsilon^*}\qquad kT\ll\epsilon^*.$$

因此电子的化学势是

$$\mu_e=-\chi_0+\epsilon^*-\frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{\epsilon^*}\qquad kT\ll\epsilon^*, \tag{6.122}$$

应用第一次近似，

$$\mu_e\cong-\chi_0+\epsilon^*\qquad kT\ll\epsilon^*. \tag{6.123}$$

这公式告訴我們，电子的化学势等于几乎是滿的状态与几乎是空的状态之間的

能量差.

为了得到整个电子系集的自由能 F_e,我們用热力学公式

$$F_e = \int_0^N \mu_e \, dN \qquad (T、V \text{ 是常数}). \tag{6.124}$$

将(6.122)代入(6.124),我們得到

$$F_e = \int_0^N \left[-\chi_0 + \epsilon^* - \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2T^2}{\epsilon^*} \right] dN \qquad (T、V \text{ 是常数}). \tag{6.125}$$

因为按照(6.101)式,

$$\epsilon^* \propto N^{2/3}V^{-2/3}, \tag{6.126}$$

积分(6.125),設 χ_0 不依賴于 N/V,給出

$$\frac{F_e}{N} = -\chi_0 + \frac{3}{5}\epsilon^* - \frac{\pi^2}{4}\frac{k^2T^2}{\epsilon^*} \qquad (kT \ll \epsilon^*). \tag{6.127}$$

关于电子的内能 E_e,我們有

$$\frac{E_e}{N} = -T^2\left(\frac{\partial[F_e/T]}{\partial T}\right)_{N,V} = -\chi_0 + \frac{3}{5}\epsilon^* + \frac{\pi^2}{4}\frac{k^2T^2}{\epsilon^*} \qquad (kT \ll \epsilon^*), \tag{6.128}$$

它与(6.120)是相符合的.

我們也能够推导出关于电子的压力 P_e 的公式. 应用(6.126)、从(6.127)我們推出

$$P_e = -\frac{\partial F_e}{\partial V} = \frac{2}{3}\frac{\epsilon^*}{V}\frac{\partial F_e}{\partial \epsilon^*} = \frac{N}{V}\left\{\frac{2}{5}\epsilon^* + \frac{\pi^2}{6}\frac{k^2T^2}{\epsilon^*}\right\}. \tag{6.129}$$

比較(6.129)与能量方程(6.128),得

$$P_eV = \frac{2}{3}(E_e + N\chi_0) = \frac{2}{3}E_e^{kin}, \tag{6.130}$$

其中 E_e^{kin} 表示动能对于 E_e 的貢献.

在 §5.1 中我們曾着重指出,系集的能量 E 与单个体系的能量 E 之間的关系永远是

$$E = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,P} = \frac{E}{N}, \tag{6.131}$$

然而,与經典理想气体的情况不同,现在

$$E \neq \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}. \tag{6.132}$$

按照(6.128),P_e 由 T、V 及 ϵ^* 所确定,而 ϵ^* 又由 V 确定,所以,我們可以用

$$E = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,\epsilon^*} \tag{6.133}$$

代替(6.130). 应用(6.128)把 χ_0 当作常数(因为 V 或 ϵ^* 保持不变),我們立刻得到 $\bar{E} = E/N$. 另一方面,用(6.126),我們得到

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V} = -\chi_0 + \epsilon^* + \frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{\epsilon^*} \neq \frac{E}{N}.$$

本节所考虑的电子气的热力学函数能够直接应用于离子化气体的电子部分. 但是,在这种情形下应作两个修改:第一,因为离子化气体沒有剩余的电荷,所以 $\chi_0=0$. 第二,电子和荷正电的离子之間有按照庫侖定律的相互作用力,由于这种作用而对热力学函数有所修改. 这个静电效应的修正能够应用德拜-虚格尔(Debye-Hückel)的电解溶液理論作近似計算. 詳細情形,讀者可以参考原始文献[1].

6.16. 应用于金属时公式的修正

上一节我們得到了在具有均匀势能 $-\chi_0$ 的容器中,电子气的一組相互一致的热力学公式. 其中我們把 χ_0 看作不依賴于 T 和 N/V. 当我們把这个模型用到金属的自由电子上去的时候,我們必須注意不要应用这个模型超过它的应用范围. 当我們把数值代入时就会得到在普通温度下金属中的 P_e 差不多要有几亿大气压力,所以把 P_e 看作电子对真实压力 P 的貢献是沒有道理的. 这个不正确的結果,是由于我們假設了 χ_0 不依賴于 V 而造成的. 实际上 P_e 对于 P 的貢献仅仅是动力上的貢献,它正好被一个几乎与它相等的項 $N(\partial\chi_0/\partial V)_N$ 抵消了,而这一項直到現在我們是把它假設为零的. 因此很显然,对于任何联系于压力和体积变化現象的解释,我們的模型是完全不适用的.

但是,我們能够把上一节的公式加以修改,考虑到 χ_0 依賴于 V 或 V/N,就能够得到一組完全相互一致的公式. 我們保留关于自由能原来的公式(6.127). 因为在任何情形下,χ_0 可以比較粗糙地表示自由电子的平均势能,它是把电离的原子的引力場取平均而得到的,我們可以把公式(6.127)看作是給定 T 和給定 V 下的 χ_0 的定义. 我們現在做的最主要的假設是 χ_0 仅仅依賴于 V,并且当 T 变化时,χ_0 的变化完全取决于 V 的变化. 因此可以把(6.127)写成更确切的形式:

$$F_e = N\left\{-\chi_0(V) + \frac{3}{5}\epsilon^*(V) - \frac{\pi^2}{4}k^2T^2/\epsilon^*(V)\right\}. \qquad (6.134)$$

現在我們能够用純粹热力学的方法推出所有的平衡性质,其中我們得到

$$E_e = -T^2\partial(F_e/T) = N\left\{-\chi_0(V) + \frac{3}{5}\epsilon^*(V) + \frac{1}{4}\pi^2k^2T^2/\epsilon^*(V)\right\}, \quad (6.135)$$

---

1) 参閱錢学森, *J. Am. Rocket Soc.*, Jan.-Feb. (1953), 16.

它与(6.128)有同样的形式．但是对于压力 P_e，它不再是(6.129)的形式，而得到另一个公式

$$P_eV = V\frac{\partial\chi_0}{\partial V}\frac{2}{5}\epsilon^* + \frac{\pi^2}{6}\frac{k^2T^2}{\epsilon^*}, \tag{6.136}$$

因此，P_e 是真正的，是作用在金属上或被金属作用的总压力的自由电子部分．它表示，在其他的条件都相同下，一个系集包含有自由电子，而另一个系集不包含时的总压力的差别，我們可以肯定，P_e 至多能够与实际压力 P 有相同的数量級．特别是在普通的低的压力下，我們可以用近似式

$$V\frac{\partial\chi_0}{\partial V} + \frac{2}{5}\epsilon^* + \frac{\pi^2}{6}\frac{k^2T^2}{\epsilon^*} = 0. \tag{6.137}$$

由(6.134)，我們导出电子的化学势 μ_e

$$\mu_e = \left(\frac{\partial F_e}{\partial N}\right)_V = \left(\frac{\partial F_e}{\partial N}\right)_V - \frac{V}{N^2}\left(\frac{\partial F_e}{\partial V}\right)_N =$$

$$= -\chi_0 + V\frac{\partial\chi_0}{\partial V} + \epsilon^* - \frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{\epsilon^*}. \tag{6.138}$$

我們可以驗算，公式(6.134)，(6.136)及(6.138)与普遍的热力学等式

$$P_eV + F_e = N\mu_e$$

是不矛盾的．在通常的压力下及 $kT \ll \epsilon^*$ 时，我們有

$$\mu_e \cong -\chi_0 + \frac{3}{5}\epsilon^* - \frac{\pi^2}{4}\frac{k^2T^2}{\epsilon^*}. \tag{6.139}$$

它和电子气的(6.122)公式是有一些不同的．

6.17. 金属的电子热容量

按照(6.113)，(6.135)，每一个电子对定容热容量的貢献是

$$\left.\begin{aligned} C_V^{el}/k &\cong \frac{1}{2}\pi^2\frac{T}{\Theta_e}, & T \ll \Theta_e; \\ &\cong \frac{3}{2}\left[1 - \frac{1}{6\sqrt{2\pi}}\left(\frac{\Theta_e}{T}\right)^{3/2}\right], & T \gg \Theta_e; \end{aligned}\right\} \tag{6.140}$$

其中

$$\Theta_e = \frac{h^2}{8m_ek}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}, \tag{6.141}$$

这样 Θ_e 是金属中自由电子的特性温度．一般都假設每原子有一个自由电子，则 N/V 是每单位体积原子数目，它能够由金属的密度和原子量計算出来．对于每个原子有

一个电子的情形,(6.140)也是每个原子的电子热容量. 用上面所說的假設計算出来的 Θ_e 值列在表 6.4 里. 我們看到, 即使是在普通的高温下, 电子热容量也是随温度而綫性增加的. 但是在普通的温度下,这些金属中的电子热容量比本章最初几节所讲的晶格热容量是完全可以略去. 只有在很低的温度下,因为晶格热容量按 T^3 变化,电子热容量才能与晶格热容量相比. 对于銀 (Ag) 和鋅 (Zn) 的理論結果与实驗結果很好地符合一致.

表 6.4. 自由电子的特性温度 Θ_e

金　属	Li	Na	K	Cu	Ag	Au
$\Theta_e \times 10^{-3}$(°K)	55	36.5	24	82	64	64

但是正象我們在 § 6.12 中已經討論过的, 自由电子的描述实际上只能应用于碱金属和碱土金属. 在固体中,电子状态的实际能带結构是用一个分布函数 $g(\epsilon)$ 来描述的,而

$$Vg(\epsilon)d\epsilon \tag{6.142}$$

是在体积 V 中在区間 ϵ 到 $\epsilon + d\epsilon$ 中的状态的数目,通常它与(6.99)所給出的自由电子的分布函数是非常不同的. 对于任意的 $g(\epsilon)$, 莫脫和琼斯 (Jones) 指出[1], 在很低的温度下,每个电子的热容量可以表示成

$$\left.\begin{aligned} \frac{C_V^{\mathrm{el}}}{k} &= \frac{1}{2}\pi^2\frac{T}{\Theta_e}, \qquad T \ll \Theta_e, \\ \Theta_e &= \frac{3}{4}\frac{1}{kVg^*}, \end{aligned}\right\} \tag{6.143}$$

及

其中 V 是原子体积, g^* 是在絕对零度时,在所占据的最高状态的分布函数 $g(\epsilon)$ 的数值. 当分布函数由 (6.99) 表示的时候, Θ_e 化成 (6.141). 对于过渡金属, g^* 的值比起由于 d 能带的部分填充而引起的自由电子的分布函数要大得多. 因此对于过渡金属, Θ_e 值要小得多. 对于鎳, Θ_e 估計值为 3470°K, 对于鈀, 低到 1750°K. 这就解释了在普通的高温下,过渡金属有比較显著的电子热容量. 当然相应于这样能带結构的电子热容量,不可能象电子是自由的时候那样精确地計算出来,但是作为第一次近似,只要我們知道每个原子的有效自由电子数目 n_0, 我們就可以近似地計算它 (有效自由电子数对于鎳是 0.6,对于鈀是 0.55). 这样电子对于原子热容量的貢献可以写成

1) Mott and Jones, "Properties of Metals and Alloys", Oxford, 1936, p. 176—179.

$$\left.\begin{aligned}\frac{C^{el}}{k} &\cong n_0 \frac{\pi^2}{2}\frac{T}{\Theta_e}, & T \ll \Theta_e;\\ &\cong \frac{3}{2} n_0\left[1-\frac{1}{6\sqrt{2\pi}}\left(\frac{\Theta_e}{T}\right)^{3/2}\right], & T \gg \Theta_e.\end{aligned}\right\} \tag{6.144}$$

按照上式考虑电子貢献部分，则鈀的定容原子热容量的計算值是 $(3+1.5\times 0.55)k = 3.83k$. 其实驗的测量值要低一点，它在 1500℃ 时等于 $3.64k$.

問題 6.1. 把 C_V^{el} 确定到 $(\epsilon^*/kT)^{9/2}$ 項.

問題 6.2. 求高温时，$kT \gg \epsilon^*$，电子气的热力学函数。

第七章　固体的物态方程

在这一章里，我們将継續討論固体的热力学性质，特別是物态方程．这就必须对§6.7中所引进的势能χ作更詳細的分析．从弹性的宏观理論看来，χ就是固体应变能．但是固体的应变能可以考虑作为应变的六个分量的函数，三个主应变分量和三个切应变分量．因此，我們前面假設χ只是V的函数显然是一种近似，因为V只能代表流体静压应变，而不能分成压应变的三个分量，也沒有切应变．所以有关热力学和固体物态方程的更精确处理不能尽用压力P作为变数，而要求应力的六个分量作为变数．同样，原子体积V应当用应变的六个分量代替．应力和相应的应变的六个分量因此就是广义力和广义坐标．这也就是吉布斯所采用的原則．

然而这种对于固体的热力学态的更加精确和更加完全的描写是复杂的，而且由于这理論的其他部分引进了各种近似，因此这种描写或許也不是十分可靠的．因此我們还是回到把χ仅仅作为V的函数这种比較原始的描写．于是我們能够討論的唯一的应力是流体静压力P，我們具有的唯一的弹性系数是体积弹性模量κ，或者是体积弹性压縮系数β．第二种弹性系数泊松比σ在分析中始終不出現．虽然如此，在一很寬的温度范围內，对于固体的弹性和热弹性的关系說来，理論还是十分有用的．这实际上就是格吕乃孙（Grüneisen）的固体理論[1]，它发展已将近40年之久．这一章的目的就是說明这个理論，其中特別注意到固体在高温和低温下的力学性质的預測和計算．

7.1. 物态方程

对于由单个德拜項和若干个爱因斯坦項表征的晶态固体，配分函数已經被我們計算过，而且由方程(6.76)給出．如方程(6.56)所示，压力P可以从配分函数的对V微分而得到．然而我們在前面一章中已經看到，对于很大部分的固体，爱因斯坦項是不出現的，或者即使出現的話，其特性温度也接近德拜温度，因而配分函数只用单个德拜項就可以得到令人滿意的結果．于是压力P由下列方程給出：

---

1) Grüneisen, *Handbuch der Physik*, **10** (1926), 1—52

$$P = kT\left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial V}\right)_{T,N} = N\frac{\partial \chi}{\partial V} - 9kTN\frac{\partial \Theta_D}{\partial V}\frac{\partial}{\partial \Theta_D}\int_0^1 \eta^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}\eta}\right) d\eta =$$

$$= \frac{d\chi}{dV} - 9kT\frac{d\Theta_D}{dV}\int_0^1 \frac{\eta^3 \frac{1}{T}\, d\eta}{e^{(\Theta_D/T)\eta} - 1} = \frac{d\chi}{dV} - 9k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 \frac{d\Theta_D}{dV}\int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^3\, d\xi}{e^{\xi} - 1}, \tag{7.1}$$

这里，我們显然已經承認了这样一个事实，即 χ 和 Θ_D 只是 V 的函数. (7.1) 是关于固体的物态方程. 如果我們令

$$E^* = 9k\frac{T^4}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^3\, d\xi}{e^{\xi} - 1} = 3kTf_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right), \tag{7.2}$$

根据前面一章的 (6.65)，E^* 是每个原子的热能中与温度有关的部分. 那么 (7.1) 能够写成

$$PV = V\frac{d\chi}{dV} - \frac{d\ln\Theta_D}{d\ln V}\cdot E^*. \tag{7.3}$$

这就是关于固体物态方程的格呂乃孙形式. 不論对于(7.1)形式或(7.3)形式，問題都是要决定函数 $\chi(V)$ 和 $\Theta_D(V)$. 我們已經指出，χ 有一部分是由(6.62)所給定的零点能 $-\frac{9}{8}k\Theta_D$，然而振子的零点能和 χ 的余項比較起来是很小的，通常是可以忽略的.

在引进关于 $d\ln\Theta_D/d\ln V$ 的格呂乃孙近似之前，我們看到它能从前一章的 (6.74) 和 (6.75) 来計算. 事实上，

$$\frac{1}{\Theta_D^3} = \frac{4\pi}{9}\left(\frac{k}{h}\right)^3 V\left[\left\{\frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)}\beta\rho\right\}^{3/2} + 2\left\{\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)}\beta\rho\right\}^{3/2}\right].$$

但如果 μ 是原子質量，$\rho = \mu/V$，$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$，于是

$$\frac{1}{\Theta_D^3} = \frac{4\pi}{9}\left(\frac{k}{h}\right)^3\left[\left\{\frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)}\right\}^{3/2} + 2\left\{\frac{2(1+\sigma)}{3(1-\sigma)}\right\}^{3/2}\right]\mu^{3/2}\frac{1}{V^2}\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T^{3/2}, \tag{7.4}$$

或者

$$-3\ln\Theta_D = \ln\left(\frac{4\pi}{9}\left(\frac{k}{h}\right)^3\mu^{3/2}\left[\left\{\frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)}\right\}^{3/2} + 2\left\{\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)}\right\}^{3/2}\right]\right) -$$

$$- 2\ln V + \frac{3}{2}\ln\left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{7.5}$$

因此，如果 $\chi(V)$ 是已知，而且如果泊松比取作一常数，那么由于将公式(7.4)或(7.5)代到(7.1)中，我們就得到以下作为参数的有关 V 和 P 的二阶微分方程. 因此，如果对每一温度有两个状态是已知的話，在原則上物态方程就能够决定. 然而这种方法是复杂的，并且由于德拜理論的近似性，这样做是不恰当的，不見得会准确.

7.2. 原子間的相互作用

米埃（G. Mie）在他关于固体动力理論的基本著作中，引进了原子間的相互作用作为两项之和：吸引項和排斥項，两者都是作为原子間距离負冪項．事实上，如果令 φ 是两原子間距离为 ρ 时的势能，那么根据米埃，

$$\varphi = -\frac{a}{\rho^m} + \frac{b}{\rho^n}, \tag{7.6}$$

这里 a, b 是正的常数而且 $n > m$．对于这样一对原子的每一个，其相互作用势能就是 $\frac{1}{2}\varphi$．要計算一个晶体的总势能，我們必須考虑对所有的近邻求和，因为晶体中的原子并不止只有一个相邻的原子；那么因为晶体中一共有 N 个原子，对近邻求和的結果必須还要乘上 N．因此晶体的总能量是

$$\Phi = -\frac{a}{2}N\sum\frac{1}{\rho^m} + \frac{b}{2}N\sum\frac{1}{\rho^n}. \tag{7.7}$$

让我們引进参考长度 r 如下：

$$r^3 = V = \frac{V}{N}. \tag{7.8}$$

于是(7.7)能写成

$$\Phi = -aN\frac{\sigma_m}{r^m} + bN\frac{\sigma_n}{r^n}, \tag{7.9}$$

这里

$$\sigma_m = \frac{1}{2}\sum\left(\frac{r}{\rho}\right)^m, \qquad \sigma_n = \frac{1}{2}\sum\left(\frac{r}{\rho}\right)^n \tag{7.10}$$

是对一个原子的所有近邻求和．在此我們特别注意到 σ_m, σ_n 只是晶体結构，也就是說是晶体的特定类型的函数和指数 m 或 n 的函数；它們和 V 完全无关．在这种分析中，当然我們已經忽略了表面的原子的作用．但是这些效果当 V 不太小时是不很重要的．(7.9)也能够写成

$$\Phi = -\frac{AN}{V^{m/3}} + \frac{BN}{V^{n/3}}; \qquad A = a\sigma_m,\ B = b\sigma_n. \tag{7.11}$$

那么对于在絕对零度（$T = 0$）以及等于零的外压力（$P = 0$）下，原子必須处在它們的平衡位置，因此假如 V_0 是在 $T = 0$，$P = 0$ 时每个原子的体积，那么它必須满足 $(\partial\Phi/\partial V)_{V_0} = 0$ 或者

$$\frac{A_m}{V_0^{m/3}} = \frac{B_n}{V_0^{n/3}}. \tag{7.12}$$

因此、如果相应的势能是 Φ_0、那么利用(7.12),就得到

$$\Phi_0 = -\frac{AN}{V_0^{m/3}}\frac{n-m}{n}. \tag{7.13}$$

对于 m 和 n，我們只有 $n > m$ 这个限制，而其具体数值是須要由实驗决定．因为米埃的相互作用終究只不过是一个方便的近似，而眞实的相互作用甚至可以不是中心对称的．所以,沒有必要企图从最原始的一些因素出发决定 n, m.

忽略了零点能，Φ/N 显然就是 $-\chi$．于是 Φ_0 就是 $T=0$, $P=0$ 时的升华热；因为在絕对零度时沒有热振动存在．根据(7.3),在 $T=0$ 时同样可以清楚地得出

$$P = \frac{d\chi}{dV} = -\frac{1}{N}\frac{d\Phi}{dV} = -\left(\frac{A\left(\frac{m}{3}\right)}{V^{\frac{m}{3}+1}} - \frac{B\left(\frac{n}{3}\right)}{V^{\frac{n}{3}+1}}\right),$$

如此

$$\frac{dP}{dV} = \left[-\frac{A\left(\frac{m}{3}\right)\left(\frac{m}{3}+1\right)}{V^{\frac{m}{3}+2}} + \frac{B\left(\frac{n}{3}\right)\left(\frac{n}{3}+1\right)}{V^{\frac{n}{3}+2}}\right].$$

因此,在絕对零度时的压縮系数 β_0 是

$$\frac{1}{\beta_0} = -V_0\left(\frac{dP}{dV}\right)_{V_0} = \frac{A}{9V_0}\frac{m(n-m)}{V_0^{m/3}} = \frac{A}{9}\frac{m(n-m)}{r_0^{m+3}}, \tag{7.14}$$

其中利用了(7.12)．或者由于和(7.13)相联系,就得升华热 $-\Phi_0$ 是

$$-\Phi_0 = \frac{9}{mn}\frac{V_0}{\beta_0}, \tag{7.15}$$

其中 V_0 是在絕对零点($P=0$, $T=0$)时的体积．这个方程包含了指数乘积 mn,它是一个有用的公式,被称为格吕乃孙第一定則.

7.3. 作为形变的函数的特征頻率

我們已經給出了原子間相互作用的公式(7.6)，現在我們来計算具有小振幅的原子振动頻率．設原子 P 离一对与 P 对称的固定的原子 A 和 B 的位移是 ζ．ζ 和 ρ 之間的夹角为 θ．那么对于比較小的 ζ,

$$\rho' \cong \rho + \zeta\cos\theta, \qquad \rho'' \cong \rho - \zeta\cos\theta.$$

如果势能由(7.6)給出,那么在两原子之間的力 $f(\rho)$ 由它对 ρ 的微商給出：

$$f(\rho) = -\frac{ma}{\rho^{m+1}} + \frac{nb}{\rho^{n+1}}, \tag{7.16}$$

如果 $f(\rho)$ 是正的，则为排斥力．沿 ζ 力的分量就是

$$f(\rho')\cos\theta - f(\rho'')\cos\theta.$$

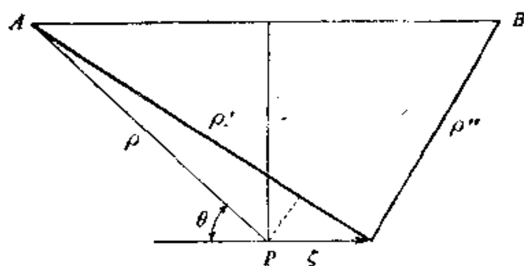


图 7.1.

垂直于 ζ 的力的分量被相对于 ζ 与 A 和 B 成鏡反射的其他一对原子所抵消．因此，假設 N_p 是对 P 而言的对称放置着的原子数，而且設 θ_p 是 ρ_p 与 ζ 之間的夹角，那么反抗 P 原子位移的"弹性"力 $D\zeta$ 由下列公式給出：

$$-D\zeta = \frac{1}{2}\sum_p \{f(\rho_p + \zeta\cos\theta_p) - f(\rho_p - \rho\cos\theta_p)\}\cos\theta_p \cdot N_p \cong$$

$$\cong \zeta \sum_p f'(\rho_p) N_p \cos^2\theta_p,$$

这里 f' 是 $f(\rho)$ 对 ρ 的微商，其中 $\sum_p$ 是对全部空間求和．因此"弹性系数" D 由下列公式給出：

$$D = -\sum_p f'(\rho_p) N_p \cos^2\theta_p = -\frac{m(m+1)}{r^{m+2}} as_m + \frac{n(n+1)}{r^{n+2}} bs_n, \quad (7.17)$$

这里 $r^3 = V$，而且

$$s_m = \sum_p \left(\frac{r}{\rho_p}\right)^{m+2} N_p \cos^2\theta_p, \qquad s_n = \sum_p \left(\frac{r}{\rho_p}\right)^{n+2} N_p \cos^2\theta_p, \quad (7.18)$$

s_m、s_n 也是和 V 无关，而只是 m 和 n 以及晶体結构的函数．

現在我們已經作了一个假設：即所有其他原子是固定在它們的中間位置来計算弹性系数 D．实际上，整个晶格是处在振动的情况下，所有其他原子同样有位移，并且位移对于原子 P 具有确定的位相．因此我們的分析实际上是建立在"平均"概念的基础上，这就使我們可以不考慮其余原子的个別运动．假如 μ 是原子質量，那么簡諧振动的頻率是

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{D}{\mu}}.$$

或者利用(7.17)，得

$$\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2}\frac{1}{\mu}\left\{\frac{n(n+1)}{r^{n+2}} bs_n - \frac{m(m+1)}{r^{m+2}} as_m\right\}.$$

于是从(7.10)引入 σ_m, σ_n，我們有

$$\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2}\frac{\sigma_m}{\mu}\left\{\frac{n(n+1)}{r^{n+2}} b\psi_n\left(\frac{\sigma_n}{\sigma_m}\right) - \frac{m(m+1)}{r^{m+2}} a\psi_m\right\},$$

这里

$$\psi_n = \frac{s_n}{\sigma_n} = \frac{\sum_p \left(\frac{r}{\rho_p}\right)^{n+2} N_p \cos^2\theta_p}{\frac{1}{2}\sum_p \left(\frac{r}{\rho_p}\right)^n}; \qquad \psi_m = \frac{s_m}{\sigma_m}. \tag{7.19}$$

但是根据(7.11)和(7.12),

$$nb\sigma_n/ma\sigma_m = r_0^{n-m}.$$

因此最后

$$\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2}\frac{ma\sigma_m}{\mu r^{m+2}}\left\{(n+1)\psi_n\left(\frac{r_0}{r}\right)^{n-m} - (m+1)\psi_m\right\}. \tag{7.20}$$

由于引入絶对零点的压缩系数(7.14),我們有公式

$$\nu^2 = \frac{9r_0}{4\pi^2(n-m)\mu\beta_0}\left\{(n+1)\psi_n\left(\frac{r_0}{r}\right)^{n+2} - (m+1)\psi_m\left(\frac{r_0}{r}\right)^{m+2}\right\}. \tag{7.21}$$

最后,如果我們利用每个原子的体积 V 和 V_0, 那么

$$\nu^2 = \frac{9r_0}{4\pi^2(n-m)\mu\beta_0}\left\{(n+1)\psi_n\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n+2}{3}} - (m+1)\psi_m\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{m+2}{3}}\right\}. \tag{7.22}$$

目前如果我們假設 ν 正比于**德拜特征频率** ν_0, 则

$$2\ln\Theta_D = 常数 + \ln\left\{(n+1)\psi_n\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n+2}{3}} - (m+1)\psi_m\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{m+2}{3}}\right\}. \tag{7.23}$$

微分后得

$$-\frac{d\ln\Theta_D}{d\ln V} = \gamma = \frac{1}{6}\frac{(n+1)(n+2)\psi_n\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n+2}{3}} - (m+1)(m+2)\psi_m\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{m+2}{3}}}{(n+1)\psi_n\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n+2}{3}} - (m+1)\psi_m\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{m+2}{3}}}, \tag{7.24}$$

这里 ψ_n, ψ_m 是数值因子,由相互作用定律中的指数 n, m 以及晶体結构决定,但与 V 无关. 当 n 很大时, (7.19) 分子和分母中的求和可以用它們的第一項来代替. 那末 ψ_n 事实上与 n 是近似无关的. ψ_m 的不同在于对分子和分母求和必須涉及所有的近邻原子. 然而对于較低的 m, $s_m \ll \sigma_m$, 这是因为在分子中的 r/ρ 的乘幂比在分母中的高很多. 因此 $\psi_m \ll \psi_n$. 那么(7.24)就可以大大簡化,

$$-\frac{d\ln\Theta_D}{d\ln V} = \gamma = \frac{n+2}{6}. \tag{7.25}$$

在另一方面，假如 $\psi_n\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{n+2}{3}}=\psi_m\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{m+2}{3}}$，那么

$$-\frac{d\ln\Theta_D}{d\ln V}=\gamma=\frac{n+m+3}{6}. \tag{7.26}$$

这个无量綱数 γ 称为**格吕乃孙数**.

7.4. 格吕乃孙物态方程

如果我們忽略諧振子零点能对 χ 的貢献，那么

$$\chi(V)=-\frac{\Phi(V)}{N}=\frac{A}{V^{m/3}}-\frac{B}{V^{n/3}}. \tag{7.27}$$

因此利用近似式(7.25)，我們就得到从(7.3)导出的格吕乃孙关于固体的物态方程，

$$\left.\begin{aligned}&P(V)+G(V)=\gamma E^*,\\&G(V)=\frac{m}{3}\frac{A}{V^{m/3}}-\frac{n}{3}\frac{B}{V^{n/3}},\\&\gamma\cong\frac{n+2}{6},\end{aligned}\right\} \tag{7.28}$$

而 E^* 由(7.2)直接給出是每个原子的热能．在 E^* 中有参数 Θ_D．但是因为我們已經假設 Θ_D 是正比于 ν，而且由(7.23)給出，所以如果对于一个 V，譬如說 V_0，Θ_D 是已知的，那么 Θ_D 对所有 V 就已知了．除了这个常数之外，在(7.28)中还有四个常数 A，B，m 和 n．然而(7.12)指出，A，B 是通过在絕对零点的原子体积而联系起來的．在 $P=T=0$ 时的升华热是由(7.13)給出，而由(7.14)給出压縮系数 β_0．因此这三个实驗的量 V_0，χ_0 和 β_0 能用来当作有关于四个常数 A，B，n 和 m 的三个条件．所要求的第四个附加条件是热膨胀系数，不久我們将看到这一点．具备了所有这些知識，我們就完全决定了格吕乃孙的物态方程．

7.5. 等体积过程

如果我們把物态方程(7.28)对温度 T 求微分，

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V V=\gamma C_V. \tag{7.29}$$

当把 V 作为 P 和 T 的函数时，这就能写成我們更加熟悉的形式．于是对于 $V=$ 常数即定积过程来說，

$$0=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

或

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = \frac{\alpha}{\beta}, \tag{7.30}$$

这里 α 是体积热膨胀系数而 β 是压縮系数. (7.29)于是給出

$$\gamma = \frac{n+2}{6} = \frac{\alpha V}{\beta C_V}. \tag{7.31}$$

这就是用来决定格呂乃孙物态方程的第四个条件，其中包含着原子体积、热膨胀系数、压縮系数和热容量. 这个条件称为**格呂乃孙第二定則**.

我們立刻可以看出，由(7.31)决定 n 的值如何随不同种类的晶体而改变，而且变化是多么合理. 第一类晶体是单原子规则晶体，它們是一些元素. 有关的数値列在表 7.1 中，我們看到錳是一个例外. 这是由于确定相应于实驗数据的晶体变态的状态的困难所致：錳有三个变态，两个复杂立方系而第三个属于四角晶系. 表中的最后

表 7.1.

(溫度 = 20℃)

	周期表中的族	原子量 M	密度	原子体积 V	α $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\cdot 10^6$	β $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\cdot 10^{12}$	C_V $C_V\cdot 10^{-7}$	γ	n
Li	I	6.94	0.546	12.7	180	8.9	22.0	1.17	5.0
Na		23.00	0.971	23.7	216	15.8	26.0	1.25	5.5
K		39.10	0.862	45.5	250	33	25.8	1.34	6.0
Rb		85.5	1.53	56.0	270	40	25.6	1.48	6.9
Cs		132.8	1.87	71.0	290	61	26.2	1.29	5.7
Cu		63.57	8.92	7.1	49.2	0.75	23.7	1.96	9.8
Ag		107.88	10.49	10.3	57	1.01	24.2	2.40	12.4
Au		197.2	19.2	10.3	43.2	0.59	24.9	3.03	16.2
Al	III	26.97	2.70	10.0	67.8	1.37	22.8	2.17	11.0
C(菱形)	IV	12.00	3.51	3.42	2.91	0.16	5.66	1.10	4.6
Pb		207.2	11.35	18.2	86.4	2.30	25.0	2.73	14.4
P(白磷)	V	31.04	1.83	17.0	370	20.5	24	1.28	5.7
Ta		181.5	16.7	10.9	19.2	0.49	24.4	1.75	8.5
Mo	VI	96.0	10.2	9.5	15.0	0.36	25.2	1.57	7.4
W		184.0	19.2	9.6	13.0	0.30	25.8	1.62	7.7
Mn	VII	54.93	7.37	7.7	63	0.84	23.8	2.42	12.5
Fe	VIII	55.84	7.85	7.1	33.6	0.60	24.8	1.60	7.6
Co		58.97	8.8	6.7	37.2	0.55	24.2	1.87	9.2
Ni		58.68	8.7	6.7	38.1	0.54	25.2	1.88	9.3
Pd		106.7	12.0	8.9	34.5	0.54	25.6	2.23	11.4
Pt		195.2	21.3	9.2	26.7	0.38	25.5	2.54	13.2

一列給出 $n=6\gamma-2$ 的值. 因为我們只假設过 m 比 n 小,除此之外,我們什么也沒有規定,因而在粒子中間的吸引力可以是中性原子的吸力或者是带电离子的庫侖吸力.

我們看到,n 的范围是十分小的. 当我們看到压縮系数很大的变化到达比率 400:1 时,上述 n 的变化性質确实是十分令人注意的. 当我們收集具有相同的結晶形状的元素时,n 的有規則性就更为明显,这正如在表 7.2 内所作的. 在那里,我們看到 n 的值对于体心立方要比面心立方为低,在每一結晶系中,一羣給定的元素显示出在 n 上显著的不变性. n 也有随原子序数而增加的傾向.

表 7.3 給出一系列离子晶体的数据,在这些离子晶体里,大概是沒有由原子結合

表 7.2.

体心立方			面心立方		
	γ	n		γ	n
Li	1.17	5.0	Al	2.17	11.0
Na	1.25	5.5	Co	1.87	9.2
K	1.34	6.0	Ni	1.88	9.3
Rb	1.48	6.9	Cu	1.96	9.8
Cs	1.29	5.7	Pd	2.23	11.4
Fe	1.60	7.6	Ag	2.40	12.4
Mo	1.57	7.4	Pt	2.54	13.2
Ta	1.75	8.5	Au	3.03	16.2
W	1.62	7.7	Pb	2.73	14.2

表 7.3.

	分子量 M	密度	克分子体积 V	α $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\cdot 10^6$	β $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\cdot 10^{12}$	$C_V\cdot 10^{-7}$	γ	n
NaCl	58.46	2.16	27.1	121	4.2	47.6	1.63	7.8 (8.0)*
NaBr	102.9	3.20	32.1	(120)	5.1	48.4	(1.56)	(7.4)(8.5)*
KCl	74.6	1.99	37.5	114	5.6	47.7	1.60	7.6 (9.0)*
KBr	119.0	2.75	43.3	126	6.7	48.4	1.68	8.1 (9.5)*
KI	166.0	3.12	53.2	128	8.6	48.7	1.63	7.8(10.5)*
RbBr	165.4	3.35	49.4	(107)	7.9	48.9	(1.37)	(6.2)(10.0)*
RbI	212.4	3.55	59.8	(102)	9.6	49.5	(1.41)	(6.5)(11.0)*
AgCl	143.3	5.55	25.8	99	2.4	50.2	2.12	10.7
AgBr	187.8	6.32	29.7	104	2.7	50.1	2.28	11.7
CaF_2(螢石)	78.1	3.18	24.6	56.4	1.24	65.8	1.70	8.2
FeS_2	120.0	4.98	24.1	26.2	0.71	59.9	1.47	6.8
PbS	239.3	7.55	31.7	60	1.96	50	1.94	9.6

* 泡令給的数值.

成分子的小团，如此，我們用单个德拜項計算热能的方法是正确的. 这里在相互作用定律中的吸引項主要将是虛侖吸力. 如此 $m\sim 1$，因此近似式(7.25)甚至于应当比在表 7.1 中的元素还要好些. 我們看到 n 的值是十分合理的. 事实上，n 的值是合理地符合泡分的值，而后者是由泡令从一个关于閉壳电子組态的相互作用的近似理論处理所导出的規則得到的[1].

表 7.4 給出一系列晶体，它們是比較复杂的. 如果原子不組成分子团，象 Mg, Zn, Cd, Tl, Sn, I(?)，那么在这里我們也得到关于 γ 和 n 的相似值. 对于其他的晶体，在 C_V 中必然出現重要的爱因斯坦項. 于是在(7.28)中的热能应当比晶体的全部热能小得多，而相应于(7.31)中的 C_V 应当比表 7.4 中所列出的数值小很多，这就解释了为什么表 7.4 中的晶体的 γ 值反常地小. 事实上对于爱因斯坦項来說，假定它們的特征頻率依賴于 V 是不正确的. 如果我們把(7.28)中的 E^* 当作只是德拜項的热能，那么就得到一个較好的近似.

表 7.4.*

	在周期表的族和原子結构	原子量或分子量，M	密度	克分子体积 V	α $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\cdot 10^6$	β $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\cdot 10^{12}$	$C_V\cdot 10^{-7}$	γ
Mg	Ⅱ六方晶系	24.32	1.69	14.4	75	3.0	23.8	1.51
Zn		65.37	7.13	9.2	90	1.72	24.0	2.01
Cd		112.4	8.65	13.0	93	2.25	24.5	2.19
Tl	Ⅲ、Ⅳ 正方晶系	204.0	11.8	17.3	90	2.3	24.8	2.73
Sn		118.7	7.30	16.3	64	1.91	25.5	2.14
As	Ⅴ三斜晶系	74.96	5.7	13.2	16	4.5	24.3	0.19
Sb		120.2	6.68	18.0	33	2.7	24.1	0.92
Bi		209.0	9.80	21.3	40	2.97	25.2	1.14
S	Ⅵ斜方晶系	32.07	2.07	15.5	180	12.9	21.6	1.09
Te		127.5	6.2	20.6	52.8	5.18	25.2	0.83
I	Ⅶ斜方晶系	126.9	4.9	25.9	250	13.0	24.1	2.07
SiO_2 (水晶)	三斜晶系	60.3	2.649	22.8	36.2	2.67	43.1	0.71
TiO_2 (金紅石)	正方晶系	80.1	4.250	18.9	23.7	0.58	59	1.30
$SiO_2\cdot ZrO_2$ (鋯石)	正方晶系	182.9	4.6	39.8	9.1	0.85	100	0.43
$Be_3Al_2(SiO_3)_6$ (綠柱石)	六方晶系	539.3	2.703	199	1.2	0.57	447	0.09
$CaCO_3$ (方解石)	三斜晶系	100.07	2.71	37.0	15.4	1.34	80.5	0.51
$CaCO_3$ (霰石)	斜方晶系		2.932	34.2	61.9	1.53	81.5	1.68

* 表中所有値都是在室温下求得的.

1) L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.* (A), **114** (1927), 181; *Jour. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927), 765; *Z. Krist.*, **67** (1928), 377.

7.6. 两种比热的比率

根据前章的(6.37)式,再利用(7.31)式,得到定压比热和定容比热的比:

$$\frac{C_P}{C_V}=1+\frac{\alpha^2TV}{C_V\beta}=1+\gamma\alpha T=1+\gamma\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{7.32}$$

那么引用格吕乃孙数 γ 的定义 [(7.25) 或 (7.26)], 也可得

$$\frac{C_P}{C_V}=1-\frac{T}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial T}\right)_P. \tag{7.33}$$

把 γ 取作常数,而且利用这个事实, 即根据实验結果, $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 与 C_P 之比一般是与温度无关的,从(7.32),我們有

$$C_P/C_V=1+aTC_P\simeq(1-aTC_P)^{-1},$$

这里 a 是一常数,或者我們能够写成

$$C_P-C_V=aTC_P^2. \tag{7.34}$$

表 7.5 給出关于固体的两种比热的比率. 我們看到, 在 C_P 与 C_V 之間的差异确实是十分小的.

表 7.5. 在 20°C 及低压时的两种比热的比率

元素	C_P/C_V	元素	C_P/C_V	元素	C_P/C_V	元素	C_P/C_V
Li	1.056	Ta	1.010	Cu	1.028	Co	1.020
Na	1.079	Mo	1.007	Ag	1.040	Ni	1.021
K	1.10	W	1.006	Au	1.038	Pd	1.022
Rb	1.11	Mn	1.044	Al	1.043	Pt	1.020
Cs	1.11	Fe	1.016	Pb	1.067		

7.7. 絕热过程

熵 S 定义为

$$dS=\frac{dE}{T}+\frac{P}{T}dV.$$

但是由前一章的(6.57)式, $E=-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)$ 而且 $\frac{P}{T}=-\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{F}{T}\right)$. 如此

$$dS=-\frac{1}{T}d\left[T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]-\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{F}{T}\right)dV=-\left[\frac{\partial^2F}{\partial T^2}dT+\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)dV\right],$$

因此

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \tag{7.35}$$

但是根据前一章的(6.64)式,

$$F = -\chi + 9kT\int_0^1 \eta^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}\eta}\right) d\eta - kT\ln v_0\rho.$$

利用一般公式(7.35), 我們可得熵为

$$S = k\ln v_0\rho - 9k\int_0^1 \eta^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}\eta}\right) d\eta + 9k\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\int_0^1 \frac{\eta^3\, d\eta}{e^{\frac{\Theta_D}{T}\eta} - 1} =$$

$$= k\ln v_0\rho - 9k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T} \xi^2 \ln(1 - e^{-\xi})d\xi + 9k\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^3\, d\xi}{e^{-\xi} - 1}. \tag{7.36}$$

因此对于这些晶体,熵只是变数 Θ_D/T 的函数. 所以,把熵保持为常数值的微分是等价于把 Θ_D/T 保持不变所得的微分. 依照公式(7.2),

$$\left(\frac{\partial E^*}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial P}\left[3k\Theta_D\left\{\frac{T}{\Theta_D} f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\right\}\right]\right)_{\Theta_D/T} = 3k\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial P}\right)_S\left\{\frac{T}{\Theta_D} f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\right\} =$$

$$= \frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial P}\right)_S E^* = \left(\frac{\partial \ln\Theta_D}{\partial P}\right)_S E^* = -\gamma\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_S E^*. \tag{7.37}$$

因此,在一絕热过程中,温度的改变能够这样計算,

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial P}\right)_S = -\gamma\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S. \tag{7.38}$$

保持 S 或 Θ_D/T 为常数,对物态方程求微分,再利用(7.37), 我們有

$$V + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S + G'(V)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial E^*}{\partial P}\right)_S = (\gamma E^*)\left(-\gamma\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\right) =$$

$$= [PV + G(V)]\left[-\gamma\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\right],$$

或者解出 $-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$, 我們有

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{V}{P(1+\gamma) + G'(V) + \gamma\frac{G(V)}{V}}. \tag{7.39}$$

在絕对零点时, $P = 0$, $G(V_0) = 0$, 則

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{P=0,\,T=0} = \frac{V_0}{G'(V_0)},$$

那么压縮系数 β_0 是

$$\beta_0 = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V_0}{\partial P}\right)_{P=0,\,T=0} = \frac{1}{G'(V_0)} = \frac{9V_0^{\frac{m}{3}+1}}{m(n-m)a\sigma_m}. \tag{7.40}$$

在任何温度下，当压力較小时，(7.39)分母的第一項可以忽略，那么可以得到絕热压縮系数 β_S 为

$$\beta_S = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{V/V_0}{G'(V)+\gamma\frac{G(V)}{V}} = \beta_0\frac{(V/V_0)G'(V_0)}{G'(V)+\gamma\frac{G(V)}{V}}.$$

由(7.28)代換 $G(V)$ 并利用(7.12)，我們得到

$$\beta_S = \beta_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^2\frac{\frac{n}{3}-\frac{m}{3}}{\left(\frac{n}{3}-\gamma\right)\left(\frac{V_0}{V}\right)^{n/3}-\left(\frac{m}{3}-\gamma\right)\left(\frac{V_0}{V}\right)^{m/3}} \cong$$

$$\cong \beta_0\left[1+\left(\frac{m+n+6}{3}-\gamma\right)\frac{V-V_0}{V_0}\right]. \tag{7.41}$$

在下一节里我們将求得体积改变与热容量之間的关系[参看(7.64)]

$$\frac{V-V_0}{V_0} \cong \frac{E^*}{Q_0}, \tag{7.42}$$

这里

$$Q_0 = \left(\frac{C_P}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)}\right)_{T=0} = \left(\frac{V\Theta_D}{\frac{\partial\Theta_D}{\partial P}}\right)_{T=0}, \tag{7.43}$$

利用这些关系，(7.41)变成

$$\beta_S = \beta_0\left[1+\left(\frac{m+n+6}{3}-\gamma\right)\frac{E^*}{Q_0}\right]. \tag{7.44}$$

这显示出絕热压縮系数和晶体的热能成正比，它将隨着温度的增加而增加.

微分(7.41)的对数，我們得

$$\frac{1}{\beta_S}\frac{\partial\beta_S}{\partial T} = \left(\frac{m+n+6}{3}-\gamma\right)\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}. \tag{7.45}$$

可以看出，β_S 的温度系数和体积热膨胀系数同数量級. 在另一方面，取(7.39)的对数后对 P 求微分而保持熵不变，我們得

$$-\frac{1}{\beta_S}\left(\frac{\partial\beta_S}{\partial P}\right)_S = \frac{(1+\gamma)+\left[G''(V)-\frac{\gamma}{V^2}G(V)+\frac{\gamma}{V}G'(V)\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}{P(1+\gamma)+G'(V)+\frac{\gamma}{V}G(V)} -$$

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S.$$

再一次利用(7.39)，而且对于低压时令 $P\sim 0$，我們就得到

$$-\frac{1}{\beta_S}\left(\frac{\partial\beta_S}{\partial P}\right)_S=\left\{\frac{VG''(V)-\frac{\gamma}{V}G(V)+\gamma G'(V)}{G'(V)+\frac{\gamma}{V}G(V)}-(2+\gamma)\right\}\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\cong$$

$$\cong-\left(\frac{m+n+9}{3}\right)\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{m+n+9}{3}\right)\beta_S. \tag{7.46}$$

于是絕热压縮系数的压力系数是压縮系数本身的数量級．对于那些比較可压縮的固体，其系数也大一些．

在这一节中所計算的量是很难加以驗証的，因为在实驗数据上，我們通常所遇到的是等温过程而不是絕热过程．然而根据（7.31）和热力学定律 $C_V\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=$ $=C_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$，我們得

$$\gamma=\frac{\alpha V}{\beta_S C_P}. \tag{7.47}$$

如果 γ 是常数，那么由（7.45）所示的 β 的小温度系数要求 $\alpha V/C_P$ 应当也是一个随温度变化很慢的函数，这确实为实驗所証实．

7.8. 等溫过程

在这一节里，我們将計算固体的等温压縮系数．在 § 7.11 中，我們将看到等温压縮系数与固体楊氏模量之間的密切关系，而楊氏模量是固体材料的一个非常重要的力学参数；可以由等温压縮系数随温度的变化求出楊氏模量随温度的变化．这一关系对材料的低温力学性质来説是很有实际价値的．

根据偏微分的規則，

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T+\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S, \tag{7.48}$$

那么

$$\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial P}\right)_S=\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial P}\right)_T+\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S.$$

利用(7.38)，于是

$$\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial P}\right)_T=\left\{1-\frac{T}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial T}\right)_P\right\}\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial P}\right)_S.$$

因此我們能利用(7.33)而得到

$$\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial P}\right)_T=\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial P}\right)_S\frac{C_P}{C_V}. \tag{7.49}$$

利用普遍的热力学关系式

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{7.50}$$

将这方程进一步简化，于是由(7.49)和(7.38)得到

$$\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial \Theta_D}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{7.51}$$

因为对于固体 C_V 是 Θ_D/T 的函数，即对不变的 S 是常数，所以 $(\partial C_V/\partial P)_S = 0$. 那么(7.48)給出

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial P}\right)_T = -\frac{T}{\Theta_D}\left(\frac{\partial \Theta_D}{\partial P}\right)_S\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_P, \tag{7.52}$$

同样

$$\left(\frac{\partial E^*}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial \Theta_D}{\partial P}\right)_S\left[T\left(\frac{\partial E^*}{\partial T}\right)_P - E^*\right]. \tag{7.53}$$

这些方程显示出：在一定温度下，Θ_D 对于压力的变化率是比在一定熵的情形下要大，两种情形下的比率是 $C_P : C_V$；而 C_V 与 E^* 在一定温度时随着压力的增加而减少，量 $(\partial E^*/\partial T)_P$ 的值在 C_P 与 C_V 之間，因而(7.53)中的方括弧是正的。

要計算等温压縮系数 β_T，我們利用普遍的热力学公式

$$C_V\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = C_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S,$$

于是

$$\beta_T/\beta_S = \frac{C_P}{C_V} = 1 + \gamma\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

利用(7.41)，得

$$\beta_T = \beta_0\left[1 + \left(\frac{m+n+6}{3} - \gamma\right)\frac{V - V_0}{V} + \gamma\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \cdots\right]. \tag{7.54}$$

但是根据(7.38)，(7.41)和(7.50)，

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= \gamma C_P\beta_S\left(\frac{V_0}{V}\right) \cong \gamma C_P\beta_0\left[1 - \frac{V - V_0}{V_0} + \cdots\right] \times \\ &\times\left[1 + \left(\frac{m+n+6}{3} - \gamma\right)\frac{V - V_0}{V_0} + \cdots\right] \cong \\ &\cong \gamma C_P\beta_0\left[1 + \left(\frac{m+n+3}{3} - \gamma\right)\frac{V - V_0}{V_0} + \cdots\right],\end{aligned}$$

因此 $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P > 0$，因而 $T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 是永远大于 $V - V_0$. 所以根据(7.45)，得

$$\frac{1}{\beta_0}\frac{\partial \beta_T}{\partial T} > \frac{m+n+6}{3}\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) > \frac{1}{\beta_0}\frac{\partial \beta_S}{\partial T}. \tag{7.55}$$

由(7.45)知 β_S/V 几乎是一常数，并且因为 γ 是一常数，(7.47)就指出 $\frac{1/V}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 几乎是一常数，以及由(7.42)和(7.43)得到下列近似式：

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cong \frac{C_p}{Q_0} \quad 和 \quad \frac{V-V_0}{V_0} \cong \frac{E^*}{Q_0}.$$

于是 β_T 可以近似表示成

$$\beta_T \cong \beta_0\left[1+\frac{m+n+6}{3}\frac{E^*}{Q_0}+\frac{\gamma}{Q_0}(TC_p-E^*)\right]. \tag{7.56}$$

在这方程中，我們必須注意到，在低温时的范围内，由于那里的 $E^* \sim T^4$，所以第三項是十分重要的。即使当 $T \cong \Theta_D$ 时，第三項仍然是顯著的，約等于第二項的 30%。可以用这个公式来計算固体等温压縮系数随温度的变化，特別是在低温下，压縮率的降低数量，这是工程技术上很有用的公式。

在高压和低温时，能量主要是势能。那么等温压縮系数的压力系数与絕热压縮系数的压力系数之間的差別是十分小的，可以忽略不計。于是我們能够利用(7.46)而 β 不用下标，

$$-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\beta}{\partial P}=\frac{m+n+9}{3}\beta. \tag{7.57}$$

于是我們看到，压縮系数的压力系数是正比于压縮系数本身的。然而压縮系数的温度系数是正比于体胀系数的。对于 $m=3$, $n=9$，则 $(m+n+9)/3=7$；对于 $m=1$, $n=9$，则 $(m+n+9)/3=6.3$。这就是正比例因子的数量級大小。

我們的結果可以与实驗数据直接比較。格呂乃孙已利用了(7.54)和(7.56)对銅、鉑和鉄的压縮系数作了尝試。从表 7.6 可以看出，实驗数据和由 $(m+n+6)/3$ 所

表 7.6.

$\beta\cdot10^{12}$ (厘米²/达因)		−273°C	−190°C	−17°C	+131°C	+165°C
Cu	实驗 $\frac{m+n+6}{3}=8.9$	—	0.718	0.773	0.815	0.828
	計算	0.710	0.717	0.776	0.815	0.825
Pt	实驗 $\frac{m+n+6}{3}=8.6$	—	0.374	0.392	0.401	0.404
	計算	0.371	0.374	0.391	0.401	0.404
Fe	实驗 $\frac{m+n+6}{3}=9.5$	—	0.606	0.633	0.664	0.675
	計算	0.600	0.603	0.638	0.663	0.672

計算出来的值符合得很好。这些常数值是稍微大于我們取 $m=3$，而 n 取自表 7.1 (对 Cu, Pt, Fe 各为 6.3, 7.4, 5.5) 所計算出的值。这也許是因为我們的理論的近

似性所不可避免的。格吕乃孙也比較了 $\frac{1}{\beta_0}\left(\frac{\partial\beta}{\partial T}\right)$ 以及 α 的平均值。比率应当是 $(m+n+6)/3$ 的大小。对于鋁和銀，温度从 -190℃ 到 18℃ 的范围内，比率分别是 9.1 和 7.3。这同样也是正确的大小。

对于离子晶体，这吸引势主要是由于庫侖相互作用所致。所以应当取 $m=1$，$a=e^2$，e 是电子的电荷。于是(7.14)变成

$$\beta_0 = \frac{9r_0^4}{(n-1)\sigma_m e^2}, \tag{7.58}$$

而且，在 $T=0$ 的直接計算下，得

$$-\frac{1}{\beta_0}\frac{\partial\beta_0}{\partial P} = -\frac{1}{\beta_0}\frac{1}{V_0}\left(\frac{d^2V}{dP^2}\right)_{P=0,\,T=0} = \frac{n+10}{3}\beta_0. \tag{7.59}$$

因此除了利用(7.31)之外，我們还能利用(7.58)和(7.59)从 β_0 来决定 n。对于鹼金属卤化物的二原子規則晶体，这工作已經史萊特 (J. C. Slater) 做过。用不同方法求出的結果列在表 7.7 中，其中利用了史萊特实測的压縮系数的温度系数（30℃ 到 75℃）和压縮系数的压力系数（直到 12000 公斤/厘米²）以及斐齐安（Fizean），貝克司特（Baxter）和华來斯（Wallace）的膨胀系数。对于鋰盐的 n 值由（7.59）求时看来是特别大。但一般数量級看来是正确的。

表 7.7.

	$\beta\cdot10^{12}$(30℃) $P=0$ (厘米²/达因)	$\frac{\frac{1}{\beta}\frac{\partial\beta}{\partial T}}{\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}}$	$-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\beta}{\partial P}\Big/\beta$	n 由(7.59)式	n 由(7.58)式	n 由表 7.1	n 由泡令
LiF	1.53	—	7.6	14.4	5.9	—	6.0
LiCl	3.41	—	5.8	11.9	8.0	—	7.0
LiBr	4.31	—	5.7	12.8	8.7	—	7.5
NaCl	4.20	5.6	5.2	9.8	9.1	7.8	8.0
NaBr	5.08	6.2	5.0	9.5	9.5	(7.4)	8.5
KF	3.31	—	6.1	8.9	7.9	—	8.0
KCl	5.63	4.2	4.7	6.5	9.7	7.6	9.0
KBr	6.70	4.8	4.7	7.1	10.0	8.1	9.5
KI	8.54	4.7	4.6	6.8	10.5	7.8	10.5
RbBr	7.94	—	4.4	6.2	10.0	(6.2)	10.0
RbI	9.58	6.7	4.5	6.8	11.0	(6.5)	11.0

7.9. 等压过程

在这一节里，我們将討論另一个对工程技术有重要意义的参数，即等压过程中的热膨胀系数。由于以前各节的分析，使我們能在固体物态方程的基础上来得到固体

热膨胀系数与温度的关系，从而能由常温的热膨胀系数求得全部由低温到高温的热膨胀系数.

根据偏微分的规则，我們得

$$\left(\frac{\partial E^*}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial E^*}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial E^*}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=C_V+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left\{3kTf_D'\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\frac{1}{T}\frac{d\Theta_D}{dV}\right\}=$$

$$=C_V-\gamma\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left\{3k\Theta_D f_D'\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\right\}=$$

$$=C_V+\gamma\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\{TC_V-E^*\}.$$

但是

$$\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial T}\right)_p=-\gamma\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{7.60}$$

因此

$$\left(\frac{\partial E^*}{\partial T}\right)_p=C_V-\frac{1}{\Theta_D}\left(\frac{\partial\Theta_D}{\partial T}\right)_p\{TC_V-E^*\}. \tag{7.61}$$

但和(7.33)比較时，我們看到在等压时热能随温度的变化率是在 C_p 与 C_V 之間.

$$TC_V-E^*=-3k\Theta_D\frac{d}{d\eta}\left\{\frac{3}{\eta^3}\int_0^\eta\frac{\xi^3d\xi}{e^\xi-1}\right\}=\frac{9k}{8}\Theta_D+\cdots.$$

如此当 $T\to\infty$ 时，$TC_V-E^*=\frac{9k}{8}\Theta_D$.

从(7.31)，即所謂格呂乃孙第二定則，我們得到

$$\alpha=\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\gamma\frac{C_V\beta_T}{V}. \tag{7.62}$$

如果我們取 C_V 等于完全激发时的数值、而 β_T 取作 β_0，我們就能够近似計算在常温下的体胀系数 α. 例如对于 NaCl，取 $C_V\cong 6k$（克分子比热），$m=1$，$n=9$. 而且利用(7.58)，得

$$\alpha=\frac{n+2}{6}\frac{6k}{r^3}\frac{9r^4}{(n-1)\sigma_m e^2}=9\frac{n+2}{n-1}\frac{kr}{\sigma_m e^2},$$

其中对 NaCl，我們用 $\sigma_m=2.202$，$r=3.55\times10^{-8}$，得 $\alpha=120\times10^{-6}$. 其实驗值是 121×10^{-6}. 对于 PbS，这是一种 CsCl 型的晶体結构，取 $\sigma_m=4\times2.0354=8.142$，$r=3.74\times10^{-8}$，得 $\alpha=34\times10^{-6}$. 其实驗值是 60×10^{-6}. 对于螢石（CaF_2），取 $\sigma_m=7.33$，$r=3.44\times10^{-8}$，$C_V=9k$，$m=1$，$n=9$，得 $\alpha=52\times10^{-6}$. 其实驗值是 56×10^{-6}.

因为 β_T 只随温度緩慢地变化，所以体胀系数 α 近似正比于 C_V. 如此对于十分低的温度，α 应当随 T^3 变化.

一个略有不同的体胀系数的形式可以从物态方程(7.28)出发求得. 在低压时,我們能够令 $P=0$,而得

$$G(V)=\gamma E^*.$$

让我們在絕对零点下在 V_0 附近把 $G(V)$ 展成泰勒級数. 如此 $\Delta=V-V_0$,

$$G(V)=G(V_0)+\Delta G'(V_0)+\Delta^2\frac{1}{2!}G''(V_0)+\cdots.$$

但是根据(7.12)和(7.40),

$$G(V_0)=0,\quad G'(V_0)=\frac{1}{\beta_0},$$

相似地

$$G''(V_0)=-\frac{m+n+3}{3}\frac{1}{\beta_0 V_0}.$$

因此

$$G(V)=\frac{\Delta}{\beta_0}\left[1-\frac{m+n+3}{6}\frac{\Delta}{V_0}+\cdots\right]=\gamma E^*.$$

近似地解出 Δ,我們得

$$\Delta=\frac{\gamma\beta_0 E^*}{1-\frac{m+n+3}{6}\frac{\gamma\beta_0}{V_0}E^*+\cdots},$$

但根据(7.47),

$$\frac{V_0}{\gamma\beta_0}=\left(\frac{C_P}{\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}}\right)_{T=0}=Q_0. \tag{7.63}$$

如此,在低压时我們有

$$\frac{\Delta}{V_0}=\frac{E^*}{Q_0\left[1-\frac{m+n+3}{6}\frac{E^*}{Q_0}\right]}. \tag{7.64}$$

我們可以看到,因为 $Q_0\gg E^*$,所以从 $T=0$ 到 T 的体积相对增加量近似地和 E^* 成正比. 这种正比例性在低温和低 E^* 值时更为正确. 在高温时 Δ/V_0 上升得比 E^* 为快,因为因子 $(m+n+3)/6$ 是正的.

热膨胀依賴于三个常数 Θ_D, Q_0 和 $(m+n+3)/6$. 对于所有不含有光学振型的固体,給这三个常数以适当数值就可以計算固体的膨胀. 如此給出的 Θ_D 应当和我們求 C_V 时給出的适当的 Θ_D 值相同. 理論上 $(m+n+3)/6$ 在 2 与 3 之間. 然而如果取 $(m+n+3)/6$ 的值使它能給出正确的热膨胀曲綫,那么所得到的值并不完全符合于理論值,其理由是:实际上 Θ_D 不是一个常数,而在一定的压力下是一温度的

函数．事实上，如果我們用 Θ_{D_0} 来表示 Θ_D 的在 $P = T = 0$ 时的数值，那么展开 E^*，

$$E^* = E_0^* + (\Theta_D - \Theta_{D_0})\left(\frac{\partial E^*}{\partial \Theta_D}\right)_{\Theta_D=\Theta_{D_0}} + \cdots =$$

$$= E_0^* - \left[\frac{(\Theta_D - \Theta_{D_0})}{\Theta_{D_0}} \Big/ \frac{V - V_0}{V_0}\right] \frac{V - V_0}{V_0}[TC_V - E^*]_{\Theta_D=\Theta_{D_0}} + \cdots =$$

$$= E_0^* + \gamma\frac{E_0^*}{Q_0}[TC_V - E^*]_{\Theta_D=\Theta_{D_0}} + \cdots.$$

这里 E_0^* 是用 Θ_{D_0} 計算得到的 E^*．因此(7.64)能写作

$$\frac{\Delta}{V_0} = \frac{E_0^*}{Q_0\left[1 - \left\{\left(\frac{m+n+3}{6}\right) + \gamma\frac{TC_{V0} - E_0^*}{E_0^*}\right\}\frac{E_0^*}{Q_0}\right]}. \tag{7.65}$$

所以，在这里变数 Θ_D 的作用和 Δ/V_0 的修正項的作用是大小相等的．因此如果我們在(7.64)中把 Θ_D 当作常数，我們必然要預料到常数 $(m+n+6)/3$ 和理論值有偏差．

将(7.64)对 T 微分，我們得

$$\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P=0} = \frac{\left(\frac{\partial E^*}{\partial T}\right)_{P=0}}{Q_0\left[1 - \frac{m+n+3}{6}\frac{E^*}{Q_0}\right]^2} \cong \frac{C_V}{Q_0\left[1 - \frac{m+n+3}{6}\frac{E^*}{Q_0}\right]^2}. \tag{7.66}$$

用 C_V 代替 $(\partial E^*/\partial T)_{P=0}$ 是允許的，因为根据(7.61)，这差別是很小的，比 C_P 与 C_V 之間的差別还要小．(7.66)給出体胀系数．綫胀系数是它的1/3．在温度从 T_1 到 T_2 的范围内，平均綫胀系数是

$$\overline{\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}} = \frac{1}{3}\frac{\Delta_2 - \Delta_1}{(T_2 - T_1)V_0}, \tag{7.67}$$

其中 Δ/V_0 从(7.64)計算．(7.66)和(7.67)可以用实驗数据来証实．

最简单的情形是金刚石，其 Θ_D 是1860．它是如此的大，以至于使得(7.64)的分母

表 7.8．金刚石的热膨胀系数

	ΔT(°K)	$\overline{\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}} \times 10^6$		差別
		計算	实驗	
金刚石:	84.8/194.1	0.16	0.18	−0.02
$\Theta_D = 1860$	194.1/273.2	0.61	0.58	+0.03
$Q_0 = 457$ 千卡	273.2/296.2	0.97	0.97	±
	296.2/328.0	1.17	1.17	±
	328.0/351.1	1.37	1.45	−0.08

表7.9. 某些金属的热膨胀系数

	$T(^\circ K)$	$\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\times 10^6$		差别	$\Delta T(^\circ K)$	$\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\times 10^6$		差别
		計算	实驗			計算	实驗	
鉑:	95.2	6.62	6.66	−0.04	289/329	8.85	8.95	−0.10
$\Theta_D=230$	139.2	7.64	7.57	+0.07	329/373	9.02	9.11	−0.09
$Q_0=231$ 千卡	190.9	8.24	8.16	+0.08	289/523	9.18	9.23	−0.05
$\frac{m+n+3}{6}=4.8$	217.2	8.42	8.28	+0.14	523/773	9.87	9.84	−0.03
	225.9	8.48	8.42	+0.06	773/1023	10.60	10.52	+0.08
	247.1	8.60	8.57	+0.03	1023/1273	11.38	11.1—11.4	
	267.2	8.70	8.74	−0.04				
	283.6	8.76	8.85	−0.09				
銥:	98.0	4.44	4.43	+0.01	90/290	5.77	5.71	+0.06
$\Theta_D=283$	132.3	5.27	5.22	+0.05	290/373	6.62	6.58	+0.04
$Q_0=307$ 千卡	209.2	6.09	5.85	+0.24	295/2003	8.66	8.75	−0.09
$\frac{m+n+3}{6}=6.5$	229.0	6.22	6.19	+0.03				
	266.5	6.40	6.38	+0.02				
	283.0	6.46	6.72	−0.26				
	1445	9.35	9.2	+0.15				
	1695	10.1	10.1	±				
	1924	10.9	10.8	+0.1				
銅:	103	10.6	10.4	+0.2	20.4/80.5	4.0	3.8	+0.2
$\Theta_D=325$	123	12.1	12.1	±	82/289	14.0	14.2	−0.2
$Q_0=120$ 千卡	143	13.1	13.1	±	289/523	17.4	17.2	+0.2
$\frac{m+n+3}{6}=2.8$	163	13.9	14.4	−0.5	523/648	18.7	18.6	+0.1
	183	14.5	14.7	−0.2	648/773	19.5	19.6	−0.1
	203	15.0	15.0	±				
	223	15.4	15.9	−0.5				
	243	15.8	16.1	−0.3				
	263	16.0	16.1	−0.1				
	283	16.3	16.3	±				
金:	103	11.7	11.8	−0.1	83/290	13.2	13.2	±
$\Theta_D=190$	123	12.4	12.3	+0.1	290/373	14.4	14.3	+0.1
$Q_0=145$ 千卡	143	12.8	12.7	+0.1				
$\frac{m+n+3}{6}=5.0$	153	13.1	13.05	−0.05				
	183	13.4	13.3	+0.1	323	14.4	14.4	±
	203	13.6	13.7	−0.1	373	14.6	14.6	±
	223	13.75	14.15	−0.4	573	15.5	15.5	±
	243	13.9	14.2	−0.3	773	16.4	16.3	+0.1
	263	14.0	14.3	−0.3				
	283	14.1	14.4	−0.3				
	323	14.4	14.5	−0.1				

中的修正項可以忽略．这样一来，只有两个常数 Θ_D 和 Q_0 是必要的．这結果表示在表 7.8 中．我們看到，計算与实驗数据之間的符合程度是十分令人满意的．

对于在表 7.9 中給出的金属，其中常数 $(m+n+3)/6$ 对于鉑和鈦要比理論值大．但对于銅和金，此值与由 $m=3$ 而 n 从表 7.1 求得的值 ($\mathrm{Cu}=2.7$, $\mathrm{Au}=3.7$) 十分相近．这証明我們的理論的确可以用来計算一种固体材料在广泛温度范围内的热膨胀系数；而因为热膨胀系数是工程材料的一个重要参数，对材料的热应力有密切关系，我們在这里所得到的結果也就具有重要的实际价值．

以上的理論也能应用到只有一个德拜温度的离子晶体，象螢石 (CaF_2) 和黄鉄矿 (FeS_2) 的晶体．如表 7.10 所示，其計算值和实驗数据之間是相符合的．然而一般說来，对于 $T<0.3\Theta_D$ 时，实驗数据和 (7.64) 有很显著的偏差，在这样低的温度下，Δ/V_0 的实測值比从(7.64)計算出来的大很多．皮杰尔(D. Bijl)和普兰(H. Pullan)[1] 認为偏差是由于在低温时，γ 增大的原故．他們对于在低温时具有較大的 γ 的解释是：因为横波頻率比同一波长的纵波頻率低，那么在低温时，横波有較强的激发，这就

表 7.10.

	T	$\frac{1}{l_0}\frac{\partial l}{\partial T}\times 10^6$		差別
		計算	实驗	
螢石 (CaF_2):	94.4	7.10	7.17	−0.07
$\Theta_D=474$	124.9	10.42	10.26	+0.16
$Q_0=309$ 千卡	157.3	13.09	13.02	+0.07
$\frac{m+n+3}{6}=5.5$	186.9	14.83	14.65	+0.18
	209.8	15.93	16.04	−0.11
	231.4	16.80	16.78	+0.02
	255.6	17.62	17.58	+0.04
	278.6	18.30	18.53	−0.23
	313.0	19.22	19.12	+0.10
黄鉄矿 (FeS_2):	108.0	2.88	2.95	−0.07
$\Theta_D=645$	129.7	4.00	3.95	+0.08
$Q_0=556$ 千卡	155.0	5.15	5.16	−0.01
$\frac{m+n+3}{6}=4.65$	214.8	7.22	7.09	+0.13
	237.4	7.77	7.73	+0.04
	269.7	8.41	8.43	−0.02
	313.0	9.10	9.08	+0.02

1) D. Bijl and H. Pullan, *Phil. Mag.* (7) **45** (1954), 290.

能导致 γ 的增加. 当然,这种事实除了对刚才所說的热膨胀系数外还有其他的影响.

7.10. 振幅和熔点

对于有頻率 ν 和質量 μ 的諧振子,平均能量和振幅 e 有关,它等于

$$\frac{1}{2}(2\pi\nu e)^2\mu.$$

我們令此能量等于具有基頻为 ν 的諧振子的平均能量

$$\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}.$$

当 $kT \gg h\nu$, 我們就得到关系式

$$e=\sqrt{\frac{kT}{2\pi^2\mu}}\frac{1}{\nu}. \tag{7.68}$$

考慮到固体中振型的頻率是有一定分布的, 設此分布为 (6.32) 形式, 对这分布求平均,我們得到

$$\bar{e}=\sqrt{\frac{kT}{2\pi^2\mu}}\frac{9N}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\nu\,d\nu/3N=\sqrt{\frac{kT}{2\pi^2\mu}}\frac{3}{2}\frac{1}{\nu_D},$$

平方后得

$$\bar{e}^2=\frac{9}{8}\frac{kT}{\pi^2\nu_D^2\mu}. \tag{7.69}$$

在高温时, $E^*\cong 3kT$. 从(7.69),我們得

$$E^*=\frac{8}{3}\pi^2\nu_D^2\bar{e}^2\mu. \tag{7.70}$$

如果我們忽略晶体体积的变化,那么(7.22)指出

$$r_0^2\nu_D^2\mu\sim\frac{V_0}{\beta_0}.$$

但根据(7.63), $V_0/\beta_0\sim Q_0$. 如此用(7.64)再取 $E^*/Q_0\ll 1$, 我們从(7.70)得

$$\frac{\bar{e}}{r_0}\sim\sqrt{\frac{\Delta}{V_0}}\cong\frac{1}{2\sqrt{2}}\sqrt{\frac{\Delta}{V_0}}. \tag{7.71}$$

这关系指出,平均振幅与原子間距离的比值是和相对体积改变的平方根一样,随温度增加而增加. 如果此比例常数对不同的固体确实是常数,则对于不同的固体,只要相对体积改变相同,振幅对原子距离的比就相同.

从实驗結果我們发現，在熔点 T_m 相对体积改变的数量級是 8%[1]，也就是說，

$$\left(\frac{\Delta}{V_0}\right)_{T=T_m} \cong 0.08, \tag{7.72}$$

于是(7.71)給出

$$\left(\frac{\bar{e}}{r_0}\right)_{T=T_m} \cong 0.105. \tag{7.73}$$

因此振幅和原子距离的比率在熔解时达到将近 11% 的值．当我們联系到 (7.70) 时，这事实立刻給我們一个与熔点的特征频率 $\nu_{D,m}$ 之間的关系，如果我們令 E^* 在熔点是 $3kT_m$，

$$\nu_{D,m}^2 = \frac{9k}{8\pi^2(0.105)^2}\frac{T_m}{\mu r_0^2} = \frac{9RN^{2/3}}{8\pi^2(0.105)^2}\frac{T_m}{MV_0^{2/3}}.$$

因此如果我們将 T_m 用 °K 表示，V_0 以每克分子的立方厘米来表示，那么得到

$$\left.\begin{aligned} \nu_{D,m} &= 2.5\times 10^{12}\sqrt{\frac{T_m}{MV_0^{2/3}}} \\ \text{或}\quad \Theta_{D,m} &= 119\sqrt{\frac{T_m}{MV_0^{2/3}}}, \end{aligned}\right\} \tag{7.74}$$

(7.74)就是所謂林得曼 (Lindemann) 定律．根据 (7.60)，Θ_D 的变化从 $T=0$ 到 $T=T_m$ 时近似地等于在相同温度范圍內相对体积改变的 γ 倍．如果我們取 $\gamma \cong 2$，那么依照(7.72)，为了要計算 C_V，Θ_D 应当比 $\Theta_{D,m}$ 大 15%，或者

$$\Theta_D \cong 137\sqrt{\frac{T_m}{MV_0^{2/3}}}. \tag{7.75}$$

这样求得的 Θ_D 可以和由 C_V 曲綫求得的 Θ_D 相比較，从而驗証公式(7.75)对不对．这已經列在表 7.11 中．我們看到，虽然我們采用了一般温度下的 V 代替了在絕对零点时理論的 V_0，但它們的符合程度还是很令人滿意的．

利用前一章的 (6.74) 和 (6.75)，我們还能够把熔点和楊氏模量以及泊松比联系起来．但那里晶体結构效应和对不同固体原子相互作用規律的变化是显著的，导出的公式只能用来作一些粗略的估計．总之，虽則格吕乃孙的半經驗的固体理論，对于具有任何一个德拜特征頻率的晶体，作为一个內插公式是极端有用的，然而此理論对不同固体之間的关系而言却是不够精确的．当然由于采用了更复杂的原子相互作用

1) G. Bonfiglioli 和 G. Montalenti [*J. Appl. Phys.*, **22** (1952), 1089] 认为此值应当是晶体結构的函数，对不太对称的晶体要小些．

表 7.11. 从熔点得 Θ_D

物 質	M	V	T_m(°K)	Θ_D	Θ_D (由适当的 C_V 求得)	差 别
Pb	207.21	18.26	600.6	89	88	+1
Hg	200.61	14.85	234.3	60	97	−37
I	127	25.7	386	81	106	−25
Cd	112.41	13.01	594.1	134	168	−34
Na	22.997	23.70	370.7	191	172	+19
Ag	107.88	10.26	1234	213	215	−2
Ca	40.08	26.82	1118	241	226	+15
KCl	37.2	18.9	1051	273	230	+43
Zn	65.38	9.17	692.7	214	235	−21
NaCl	29.2	13.5	1083	350	281	+69
Cu	63.54	7.12	1356	330	315	+15
Al	26.97	9.98	932.9	375	398	−23
Fe	55.85	7.11	1808	405	453	−48
C	12	3.4	3600(?)	1940	1860	+80

定律，还可对热能表示式中包含若干德拜項和爱因斯坦項的固体进行分析。巴登(J. Bardeen)[1] 对碱金属曾做过这种进一步的工作。但是这样做带来了計算上的麻煩，所得公式的精确度幷沒有提高多少，所以也許是不怎么合算的。

7.11. 泊松比和楊氏模量

我們在这一章的开始叙述过，在格吕乃孙理論中假定了 χ 只是 V 的函数，因此它只能够分析受流体静压的固体的形变。前面几节的結果因此可以用体胀系数 α 和体积压縮系数 β_T 表示出来。計算綫性热膨胀系数是很容易的，因为它就是体积热膨胀系数的 $\frac{1}{3}$。

决定楊氏模量 E 是困难的，因为在我們的理論中沒有切应变。但从弹性理論我們知道，如果 σ 是泊松比，那么体积弹性模量 κ 是

$$\kappa = \frac{1}{\beta_T} = \frac{E}{3(1-2\sigma)}. \tag{7.76}$$

如此知道了 β_T 和 σ，我們就能够計算楊氏模量

$$E = \frac{3(1-2\sigma)}{\beta_T}. \tag{7.77}$$

1) J. Bardeen, *Journal of Chemical Physics*, **6** (1938), 367.

因此，如果已經知道σ的話，我們在前面§7.8中关于β_T相对于温度T的变化的計算亦能用来决定楊氏模量对温度的变化。經驗証明，泊松比对每一类固体近乎是相同的。在离子晶体，$\sigma \cong 0.25$；在金属，$\sigma \cong 1/3$；在橡胶，$\sigma \cong 0.5$。因此对于离子晶体，$E \cong \frac{3}{2}\beta_T$；对于金属，$E \cong 1/\beta_T$；对于橡胶，$E \ll 1/\beta_T$。在一个給定的材料，我們可以認为它的$\sigma$在一很大的范围内保持不变，那么在温度1和2，楊氏模量之比E_2/E_1是

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{(\beta_T)_1}{(\beta_T)_2}. \tag{7.78}$$

于是我們立即可用压縮系数变化的計算来計算楊氏模量的变化。

第八章 非理想气体

我們知道:气体在比較稠密的时候,它的性質就不能很好地用理想气体的規律來解释,那么第五章的理論就不够用了,必須加以补充. 非理想气体和理想气体之間的本質差别在于非理想气体系集的能量比理想气体的多了一項,这一項能量是系集中所有体系的位置坐标的函数. 假設有两个相距很远的体系(分子)α 和 β, 它們有各自的能量 ϵ_α 和 ϵ_β. 当这两个分子相互靠近时,可以想象,这两个分子的彼此独立性質迟早会受到破坏. 在这种情形下,两个分子的能量不再是 $\epsilon_\alpha+\epsilon_\beta$, 而是 $\epsilon_\alpha+\epsilon_\beta+\epsilon_{\alpha\beta}$,其中 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 是一个一級小量的修正項,它是两个分子的位置坐标的函数,严格地說,它也是这两个分子的速度的函数. 如果分子 α 和 β 彼此靠近得足够慢,那么所产生的一切效果都将是准静态的,因此所有的效果都只依赖于 α 和 β 的坐标, $\epsilon_{\alpha\beta}$ 則成为只依赖于两个分子坐标的势能而 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 对相对坐标的微商給出 α 和 β 之間的相互作用力. 在实际問題中,差不多所有分子的相对速度都要比分子及原子中的电子的运动速度小得多,因此在一般問題中,分子的碰撞都可以看作是准静态的.

一般說,函数 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 一定依赖于分子 α 和 β 的量子数. 所以很显然,原子和分子的不同的电子状态所給出的 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 将是不同的,但是在平常的温度下,几乎所有的分子只有一个适合的电子状态,所以我們不必考虑电子状态对 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 的影响. 同时我們也常常假設 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 独立于分子的轉动和振动状态,在一般的情形下,这假設是可以作为实际情况的近似. 如果事实并不如此,則需要把具有不同轉动状态或振动状态的分子当作不同种类型的分子来处理.

在这一章中我們将一律采用經典統計,并且假設气体分子的平移动能和势能都可以按照經典的方法处理,而这样所引起的誤差是可以忽略的.

8.1. 非理想气体的配分函数

由于非理想气体的系集的能量中包含有一項是全体分子位置坐标的函数,所以如在第六章中处理晶体的情形一样,我們必須把整个系集看作一个大的体系来处理. 我們可以把非理想气体的能量分成两部分:一部分是气体分子的内部运动能,另一部分是气体分子的平移动能及气体分子之間的相互作用势能. 整个气体的配分函数亦可分为两部分考虑:一部分是关于分子内部自由度的配分函数,另一部分是关于平动

自由度的配分函数；因为我們假設了分子間的相互作用势能只与分子的位置坐标有关，也就是說，只与分子的平动自由度有关，所以内部运动配分函数可以象对于理想气体一样求出来.

考虑一个混合非理想气体系集，包含有 $A, B, C, \cdots$ 种分子各为 $N_A, N_B, N_C, \cdots$ 个，分子质量各为 $m_A, m_B, m_C, \cdots$，并且假設系集中不发生化学反应. 各体系的内部运动配分函数各为 $j_A(T), j_B(T), j_C(T), \cdots$. 全系集的内部运动配分函数为 $\Pi_A\{j_A(T)\}^{N_A}$. 以下我們将求平动自由度的配分函数. 設 $x_A, y_A, z_A, u_A, v_A, w_A$ 是体系 A 的坐标和速度分量，全系集的相空間单元的大小是

$$\left(m_A^{N_A} m_B^{N_B}\cdots\right)^3 \prod_{r=1}^{N_A}(dx_A\cdots dw_A)_r \prod_{s=1}^{N_B}(dx_B\cdots dw_B)_s\cdots, \tag{8.1}$$

所对应的权重为

$$\frac{(m_A^{N_A} m_B^{N_B}\cdots)^3}{h^{3(N_A+N_B+\cdots)}} \prod_{r=1}^{N_A}(dx_A\cdots dw_A)_r \prod_{s=1}^{N_B}(dx_B\cdots dw_B)_s\cdots. \tag{8.2}$$

因此經典平动配分函数 $L(T)$ 是

$$\begin{aligned} L(T) = \frac{(m_A^{N_A} m_B^{N_B}\cdots)^3}{h^{3(N_A+N_B+\cdots)}}\int\cdots\int \exp\Big\{-\Big[\sum_{r=1}^{N_A}\frac{1}{2}\,m_A(u_A^2+v_A^2+w_A^2)_r + \\ +\sum_{s=1}^{N_B}\frac{1}{2}\,m_B(u_B^2+v_B^2+w_B^2)_s+\cdots\Big]\Big/kT\Big\}\times \\ \times e^{-W/kT}\prod_{r=1}^{N_A}(dx_A\cdots dw_A)_r\prod_{s=1}^{N_B}(dx_B\cdots dw_B)_s\cdots, \end{aligned} \tag{8.3}$$

其中 W 是全系集的势能，如果沒有外力場，那么 W 是系集中分子的相互作用总能量，W 只是位置坐标的函数. 在 (8.3) 中，我們把具有同种位形而只有两个或者多个分子作了交换的态算作了不同的态，因此严格地說，(8.3) 还須用 $N_A!\ N_B!\cdots$ 除，以除去相重复的态. 对速度积分之后，得

$$\begin{aligned} L(T) = \Pi_A\frac{1}{N_A!}\left\{\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}\right\}^{N_A}\int\cdots\int e^{-W/kT}\prod_{r=1}^{N_A}(dx_A\,dy_A\,dz_A)_r\times \\ \times\prod_{s=1}^{N_B}(dx_B\,dy_B\,dz_B)_s\cdots, \end{aligned} \tag{8.4}$$

我們可将它写成

$$L(T) = \Pi_A\left\{\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}\right\}^{N_A}\times\Omega(T), \tag{8.5}$$

其中

$$\Omega(T)=\frac{1}{N_A!\,N_B!\cdots}\int\cdots\int e^{-W/kT}\prod_{r=1}^{N_A}(dx_A\,dy_A\,dz_A)_r\prod_{s=1}^{N_B}(dx_B\,dy_B\,dz_B)_s\cdots. \quad (8.6)$$

$\Omega(T)$ 可以很恰当地称为位形势能的配分函数．在 $L(T)$ 上乘以内部自由度的配分函数 $\Pi_A\{j_A(T)\}^{N_A}$ 而得到全系集的配分函数 $f(T)$:

$$f(T)=\Pi_A\left\{\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}j_A(T)\right\}^{N_A}\times\Omega(T)=\Pi_A\{\phi_A(T)\}^{N_A}\times\Omega(T), \quad (8.7)$$

其中

$$\phi_A(T)=\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}j_A(T). \quad (8.8)$$

如果我們令 $W=0$，則我們得到的是沒有外力場作用的、理想气体全系集的配分函数(其結果与第五章中我們把每个分子看作一个体系而求出的配分函数有同样形式)

$$f_A(T)=\Pi_A\frac{1}{N_A!}\left\{\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}V}{h^3}j(T)\right\}^{N_A}. \quad (8.9)$$

(8.6) 中的积分是遍及于全系集的空間的．其中我們假設質点之間存在有排斥力場，而使得两个質点靠得足够近时，W 趋于正无穷或至少是一个很大的正数，但不存在有使 $W\to-\infty$ 的情形．这个假設能够用两个分子相互作用的量子理論加以証实．

由 (8.7)，我們看到，非理想气体的經典动能和势能可以分成两个配分函数处理，动能的配分函数 $\Pi_A\{\phi_A(T)\}^{N_A}$ 与对于理想气体的情况一样，只不过比理想气体少了一个因子 $V^{N_A+N_B+\cdots}/\Pi_A N_A!$，这个因子現在是为 $\Omega(T)$ 所代替了．公式 (8.6)，(8.7) 及 (8.8) 是普遍正确的，无論气体的非理想程度如何、分子間力程的長短如何以及有沒有外力場，只要系集中的各分子仍然可以作独立的自由运动就可以．假如沒有外力場，那么 W 就是分子間相互作用势能．一般說来，如果气体的非理想程度不高，我們可以近似地把 W 看作是一对对的分子相互作用能量(如 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 这样的項)之和．但是在非理想程度很高时，用这个假設作近似就不十分合适了．

如果沒有外力場，則 W 将只是分子的相对坐标的函数(容器壁上的边界場不算在内，只要容器的体积比受边界影响的那一部分体积大得多就可以了)．

如第六章中对于晶体的配分函数一样，由配分函数 (8.7)，我們可以推出气体所有的平衡性質．对于自由能 F，有

$$F=-\sum_A N_A kT\ln\phi_A(T)-kT\ln\Omega(T). \quad (8.10)$$

如果令 $W=0$，則 $\Omega(T)=\Pi_A\frac{V^{N_A}}{N_A!}$，代入 (8.10) 并应用斯特令 (Stirling) 定理，得

$$F = -\sum_A N_A kT \ln \phi_A(T) - kT\sum_A N_A\{\ln(V/N_A)+1\}, \tag{8.11}$$

这就是理想气体的自由能. 比較(8.10)及(8.11),得到分子間相互作用对 F 的貢献 $F^{\rm int}$:

$$F^{\rm int} = -kT\ln \Omega(T) + kT\sum_A N_A\{\ln(V/N_A)+1\}. \tag{8.12}$$

对总能量的貢献 $E^{\rm int}$ 是

$$E^{\rm int} = -T^2\frac{\partial(F^{\rm int}/T)}{\partial T} = kT^2\frac{\partial \ln \Omega(T)}{\partial T}. \tag{8.13}$$

現在我們引入一个縮写符号,用 $(d\omega_A)_r$ 代表 $(dx_A\, dy_A\, dz_A)_r$, 并且将

$$\prod_{r=1}^{N_A}(d\omega_A)_r \prod_{r=1}^{N_B}(d\omega_B)_r\cdots$$

縮写成 $\Pi_A(d\omega_A)^{N_A}$. 現在 $\Omega(T)$ 可写成

$$\Omega(T) = \frac{1}{N_A!\,N_B!\cdots}\int\cdots\int e^{-W/kT}\,\Pi_A(d\omega_A)^{N_A}. \tag{8.14}$$

設某一量 Q 是所有分子位置坐标的函数, Q 的平均值是

$$\overline{Q} = \frac{\int\cdots\int Q\, e^{-W/kT}\,\Pi_A(d\omega_A)^{N_A}}{\int\cdots\int e^{-W/kT}\,\Pi_A(d\omega_A)^{N_A}}. \tag{8.15}$$

例如对于分子間相互作用能 W 的平均值 $\overline{W}$ 为

$$\overline{W} = \frac{\int\cdots\int W\, e^{-W/kT}\,\Pi_A(d\omega_A)^{N_A}}{\int\cdots\int e^{-W/kT}\,\Pi_A(d\omega_A)^{N_A}} = kT^2\frac{\partial \ln \Omega(T)}{\partial T}. \tag{8.16}$$

比較(8.16)和(8.13), 我們看到 $E^{\rm int} = \overline{W}$, 这在物理意义上是很显然的.

如果势能 W 依賴于某一外参数 x, 而 x 并不影响分子的内部自由度, 那么相应于这外参数的广义力平均值 $\overline{X}$ 是

$$\overline{X} = -\frac{\partial \overline{W}}{\partial x} = \frac{\int\cdots\int\left(-\frac{\partial W}{\partial x}\right) e^{-W/kT}\,\Pi_A(d\omega_A)^{N_A}}{\int\cdots\int e^{-W/kT}\,\Pi_A(d\omega_A)^{N_A}} = kT\frac{\partial}{\partial x}\ln \Omega(T). \tag{8.17}$$

比較(8.17)和(8.10), 我們能証实热力学关系:

$$\overline{X} = -\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T. \tag{8.18}$$

当 x 是体积 V 而 $\overline{X}$ 是压力 P 时, (8.17)成为

$$P = kT\frac{\partial \ln \Omega(T)}{\partial V}. \tag{8.19}$$

以后我們将主要討論这种情形.

8.2. 分子分布律

現在我們来討論具有任何非理想程度的非理想气体,在沒有外力場、并且分子間力是短程的情形下,分子在空間的分布律;我們即将看到,在这种情况下,非理想气体的分布律正如理想气体一样,在空間中分布是均匀的. 所謂长程力,这里我們是指在系集大小的数量級的距离之内有显著效应的力,例如静电的相互庫仑作用就属于长程力. 为了使势能配分函数 $\Omega(T)$ 精确起見,我們曾用一些阶来除它,以去掉所有由同种分子交換而引起的相重复的态,即我們給配分函数作了一个半經典的近似,但是事实上除或不除这一因子,对于积分的各个因子对配分函数的相对作用并无影响. 所以这些相对的作用可以用純粹的經典方法討論,不需要涉及对称性的要求. 对应于使选定的分子 α 处于給定的体积元 δV 中的那一部分因子是

$$\int_{(\delta V)} d\omega_\alpha \int_{(V)} \cdots \int e^{-W/kT}\,\Pi'_A(d\omega_A)^{N_A}, \tag{8.20}$$

其中除了对 $d\omega_\alpha$ 外,都要对全系集的体积 V 作积分. 如果将 $\Omega(T)$ 中的这一部分的作用称为 $\delta\Omega(T)$,則在 δV 中发現分子 α 的几率,或者說在足够长的时間之内,分子 α 停留在 δV 內的时間与总时間的比率是

$$\frac{\delta\Omega(T)}{\Omega(T)} = \frac{\int_{(\delta V)} d\omega_\alpha \int_{(V)} \cdots \int e^{-W/kT}\,\Pi'_A(d\omega_A)^{N_A}}{\int_{(V)} d\omega_\alpha \int_{(V)} \cdots \int e^{-W/kT}\,\Pi'_A(d\omega_A)^{N_A}}. \tag{8.21}$$

設沒有外力場,則 W 只依賴于各个分子的相对坐标;再設分子間力是短程的,那么

$$\int_{(V)} \cdots \int e^{-W/kT}\,\Pi'_A(d\omega_A)^{N_A}$$

对于給定的温度是一个常数,它与分子 α 处于 δV 中的位置或者 δV 在 V 中所取的位置无关. 因此,(8.21) 可以写成

$$\delta\Omega(T)/\Omega(T) = \delta V/V. \tag{8.22}$$

例如,对于所有 A 种分子,每个分子皆可以如对分子 α 一样地处理,因此出現在 δV 中的分子 A 的平均数目是 $N_A\delta V/V$,这与理想气体是一样的.

如果我們要作正确的量子理論的討論,則上面所讲的論据都要改变,但結果却与經典方法所得到的一样.

与以上的討論同样道理，一对分子 α、β 同时各自出现于体积元 $d\omega_\alpha$ 和 $d\omega_\beta$ 中的几率是

$$d\omega_\alpha\, d\omega_\beta \frac{\int_{(V)} \cdots \int e^{-W/kT}\, \Pi_A''(d\omega_A)^{N_A}}{\int_{(V)} \cdots \int e^{-W/kT}\, \Pi_A(d\omega_A)^{N_A}}, \tag{8.23}$$

其中分子上的积分中不包含 $d\omega_\alpha$ 和 $d\omega_\beta$，其余的体积元均对体积 V 作积分.

如果分子間的相互作用的力程不大时，(8.23) 的分子上的积分将只是 $d\omega_\alpha$ 和 $d\omega_\beta$ 的相对坐标的函数. 我們可将其写为

$$Q\, e^{-W_{\alpha\beta}/kT},$$

这里我們定义的 $W_{\alpha\beta}$ 是这样的函数，即当 $d\omega_\alpha$ 和 $d\omega_\beta$ 的距离无限增加时，$W_{\alpha\beta} \to 0$. Q 是一个常数. 因此 $W_{\alpha\beta}$ 将只是其他分子的平均位置的函数，亦即 $W_{\alpha\beta}$ 是 T 的函数. 如果 $W_{\alpha\beta}$ 随 $d\omega_\alpha$ 和 $d\omega_\beta$ 之間的距离增加而很快地趋于零，則

$$\int \cdots \int Q\, e^{-W_{\alpha\beta}/kT}\, d\omega_\alpha\, d\omega_\beta \cong QV^2, \tag{8.24}$$

而实际上这个假設总是成立的. 因此，所选的一对分子在所选定的体积元中出现的几率簡化为

$$e^{-W_{\alpha\beta}/kT}\, d\omega_\alpha\, d\omega_\beta / V^2. \tag{8.25}$$

对 $d\omega_\alpha$ 积分后，則我們得到与分子 β 同一种类型的所有分子，在系集的任何地点，在一給定的分子 α 附近出現的几率为

$$e^{-W_{\alpha\beta}/kT}\, d\omega_\beta / V. \tag{8.26}$$

公式 (8.25) 和 (8.26) 是波尔兹曼分布律的形式. 現在我們需要弄清楚在分布律中的 $W_{\alpha\beta}$ 的精确意义是什么. 按照 $W_{\alpha\beta}$ 的定义，我們有

$$Q\, e^{-W_{\alpha\beta}/kT} = \int_{(V)} \cdots \int e^{-W/kT}\, \Pi_A''(d\omega_A)^{N_A}. \tag{8.27}$$

令 x_β 是 β 分子在 $d\omega_\beta$ 中的坐标，将上式两边均对 x_β 微商，因为 Q 是常数不依賴于 x_β，所以我們得到

$$-\frac{1}{kT}\frac{\partial W_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta}\int_{(V)} \cdots \int e^{-W/kT}\, \Pi_A''(d\omega_A)^{N_A} =$$

$$= \int_{(V)} \cdots \int -\frac{1}{kT}\frac{\partial W}{\partial x_\beta}\, e^{-W/kT}\, \Pi_A''(d\omega_A)^{N_A}, \tag{8.28}$$

由之得到

$$\frac{\partial W_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = \overline{\frac{\partial W}{\partial x_\beta}} = {}^{\alpha\beta}\overline{X}_\beta, \tag{8.29}$$

其中 ${}^{\epsilon\beta}\bar{X}$ 表示作用于处于分子 α 附近一給定位置上的分子 β 的作用力在 x 方向的分量，对所有其余分子的位置求平均而得到的平均值．所以說 $W_{\alpha\beta}$ 是这样的一項势能，它的陡度是分子 α 和分子 β 之間的平均作用力．我們可以称 $W_{\alpha\beta}$ 为：在給定位置上的分子 α 和分子 β 之間的相互作用自由能．但是我們要注意，这样称呼并不是十分确切的；在某些情况下，$W_{\alpha\beta}$ 并不一定要等于 $\epsilon_{\alpha\beta}$，只有在分子間的相互作用力是短程的情形下，当我們把三次的以及更高次的相互作用忽略掉时，作为第一次近似才有 $W_{\alpha\beta}=\epsilon_{\alpha\beta}$．

8.3. 非理想气体的一級近似．短程力

为了写起来方便，我們首先考虑化学純的非理想气体．其結果很容易推广到混合非理想气体．我們假定在 α 或 β 周围有一个有限大小的区域，只有在这个区域内 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 才是敏感的，因此使得 α 周围有这样一个小体积 $v_{\alpha\beta}$，如果 β 分子出現在这一小体积中，則 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 将不等于零；同样可以認为是分子 β 周围有一小体积，当 α 出現于其中时 $\epsilon_{\alpha\beta}\neq 0$．現在我們先不討論有外力場的情形．我們假設 W 是由 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 这样的一些項之和，亦即我們認为分子間的相互作用都可以分解成一对对的，即使有三个或者多个分子在紧密地相互作用着，我們也把它分成一对对地考慮．此外，我們还假設 $v_{\alpha\beta}$ 比 V/N 要小，而使得 $Nv_{\alpha\beta}/V$ 的一次以上各項可以忽略不計．但是在以后的計算中，将忽略掉哪些項应該經过謹慎的考慮．

无論 $Nv_{\alpha\beta}/V$ 是多大，我們都能够将 $\Omega(T)$ 写成下列形式：

$$\Omega(T)=\frac{1}{N!}\int_{(V)}\cdots\int\prod e^{-\epsilon_{\alpha\beta}/kT}\,(d\omega)^N, \tag{8.30}$$

其中乘积所包含的因子数等于将 N 个分子組成对的組合数，即 $\frac{1}{2}N(N-1)$．这里我們用 $N!$ 除，以消去所有由两个或者多个分子交換而重复的态．我們用下列方程定义 $\eta_{\alpha\beta}$：

$$\eta_{\alpha\beta}=e^{-\epsilon_{\alpha\beta}/kT}-1, \tag{8.31}$$

这样，(8.30) 可写成

$$\Omega(T)=\frac{1}{N!}\int_{(V)}\cdots\int\prod(1+\eta_{\alpha\beta})(d\omega)^N. \tag{8.32}$$

現在将被积函数展开成 $\eta_{\alpha\beta}$ 的冪級数，并用下标 $\alpha,\beta,\cdots$ 表示不同的分子，得到

$$\Omega(T)=\frac{1}{N!}\int_{(V)}\cdots\int\{1+\sum\eta_{\alpha\beta}+\sum\eta_{\alpha\beta}\eta_{\alpha\gamma}+ \\ +\sum\eta_{\alpha\beta}\eta_{\beta\gamma}\eta_{\gamma\alpha}+\sum\eta_{\alpha\beta}\eta_{\gamma\delta}+\cdots\}(d\omega)^N. \tag{8.33}$$

在 $\sum\eta_{\alpha\beta}$ 中的各項所对应的位形只有一对相互作用着的分子；$\sum\eta_{\alpha\beta}\eta_{\alpha\gamma}$ 所对应的位形有两对分子相互作用着，而这两对分子有一个共同的分子；在 $\sum\eta_{\alpha\beta}\eta_{\beta\gamma}\eta_{\gamma\alpha}$ 中各項所对应的位形有三个分子在彼此相互作用着；$\sum\eta_{\alpha\beta}\eta_{\gamma\delta}$ 中各項所对应的位形只有不同的两对分子在相互作用着．对于其余的求和可以类推．

現在我們假設，我們可以不考虑一个分子同时与两个或者两个以上的其他分子相互作用的情形．这个假設很重要，以下的各公式都是基于这一假設．当然，这个假設只是实际情形的一个近似，可以指出，在应用了这个假設之后，$\Omega(T)$ 只准确到 $Nv_{\alpha\beta}/V$ 的一次項．所以这个假設只有在 $Nv_{\alpha\beta}/V$ 很小时才是有效的，也就是說，只能应用于討論稍微有些不理想的气体．将这个近似应用于(8.33)，則其中象 $\eta_{\alpha\beta}\eta_{\alpha\gamma}$（这对应于一个分子同时与两个分子相互作用的情形）的各項都可以略去，我們得

$$\Omega(T)=\frac{1}{N!}\int_{(V)}\cdots\int\{1+\sum\eta_{\alpha\beta}+\sum\eta_{\alpha\beta}\eta_{\gamma\delta}+\sum\eta_{\alpha\beta}\eta_{\gamma\delta}\eta_{\epsilon\zeta}+\cdots\}(d\omega)^N. \tag{8.34}$$

現在我們来計算一下各个求和号下各有多少項．象 $\alpha\beta$ 这样的分子对一共有 $\frac{N\cdot(N-1)}{2}=\frac{1}{2}\frac{N!}{(N-2)!}$，而真正不同的 $\alpha\beta$，$\gamma\delta$ 式的組合一共有 $\left(\frac{1}{2}\right)^2\frac{N!}{(N-4)!2!}$．一般来說，由 N 个分子中任取 $2r$ 个分子并且将此 $2r$ 个分子組成 r 对，总的組合方式的数为 $\left(\frac{1}{2}\right)^r N!/\{(N-2r)!r!\}$．将其应用于(8.34)的各求和号中，我們得到

$$\Omega(T)=\frac{V^N}{N!}\sum_{r=0}^{\frac{1}{2}N}\frac{N!}{r!(N-2r)!N^r}\left\{\frac{1}{2}\frac{N}{V^2}\iint_{(V)}\eta_{\alpha\beta}\,d\omega_\alpha\,d\omega_\beta\right\}^r. \tag{8.35}$$

因为 $\eta_{\alpha\beta}$ 只依赖于分子 α 和 β 的相对坐标，所以我們可以先对其中的一个分子的坐标积分．如此則

$$\iint_{(V)}\eta_{\alpha\beta}\,d\omega_\alpha\,d\omega_\beta=V\int\eta_{\alpha\beta}\,d\omega=V\int(e^{-\epsilon_{\alpha\beta}/kT}-1)d\omega. \tag{8.36}$$

(8.36)中后面两个积分的积分限，严格地說应当是 V，但积分的有效范围只是 $v_{\alpha\beta}$．为了书写簡单起見，我們引入一个量 ξ：

$$\xi=\frac{1}{2}\cdot\frac{N}{V^2}\iint_{(V)}\eta_{\alpha\beta}\,d\omega_\alpha\,d\omega_\beta=\frac{1}{2}\frac{N}{V}\int(e^{-\epsilon/kT}-1)\,d\omega, \tag{8.37}$$

这里我們将 $\epsilon_{\alpha\beta}$ 的下标 $\alpha\beta$ 去掉了，因为沒有什么必要保留它．将(8.37)代入(8.35)，我們得

$$\Omega(T)=\frac{V^N}{N!}\sum_{r=0}^{\frac{1}{2}N}\frac{N!}{r!(N-2r)!N^r}\xi^r. \tag{8.38}$$

我們看到，至少是对(8.38)的最初几項，我們可以将 $\Omega(T)$ 的形式近似地写成

$$\frac{V^N}{N!}\sum_{r=0}^{N}\frac{N!}{r!(N-r)}\xi^r=\frac{V^N(1+\xi)^N}{N!},\tag{8.39}$$

这使我們直接想到、$\Omega(T)$ 可以写成

$$\Omega(T)=V^N\{1+\xi+O(\xi^2)\}^N/N!.\tag{8.40}$$

(8.40)实际上是正确的，欧塞耳(Ursell)[1] 曾經給出过(8.40)的一个严格的証明．因为这一証明所用的分析很复杂，所以这里我們不叙述它．有些人在推导(8.40)时認为(8.38)中只保留前两項，而第二項要比第一項小，以及后面的項是一項比一項要来得小；但是这个論点是沒有充分根据的，因为前两項的比是 $(N-1)\xi$，但我們只有权力假設 ξ 很小，至于 $(N-1)\xi$ 是否很小，我們还不能肯定．根据欧塞耳的工作，我們假設(8.40)是正确的，忽略掉其中的 ξ 的高次項，应用斯特令定理，我們得

$$\begin{aligned}\ln\Omega(T)&=N\ln\{V(1+\xi)\}-N\ln N+N=\\&=N\left\{\ln\frac{V}{N}+1\right\}+N\ln\left[1+\frac{1}{2}\frac{N}{V}\int(e^{-\epsilon/kT}-1)\,d\omega\right]=\\&=N\left\{\ln\frac{V}{N}+1\right\}+\frac{1}{2}\frac{N^2}{V}\int(e^{-\epsilon/kT}-1)\,d\omega.\end{aligned}\tag{8.41}$$

(8.41)式只准确到 $Nv_{\alpha\beta}/V$ 的一次項．因为

$$\xi=\frac{1}{2}\frac{N}{V}\int_V(e^{-\epsilon/kT}-1)\,d\omega=\frac{1}{2}\frac{N}{V}\int_{v_{\alpha\beta}}(e^{-\epsilon/kT}-1)\,d\omega=O\left(\frac{N}{V}v_{\alpha\beta}\right),$$

当我們在(8.40)中忽略掉 ξ 一次以上的項时，所得到的結果只准确到 $Nv_{\alpha\beta}/V$ 的一次項．也可以看出，当我們不考慮分子同时与一个以上另外的分子相互作用时，(8.40)的精确性也只能达 $Nv_{\alpha\beta}/V$ 的一次項，这是因为分子同时与两个分子或多个分子的相互作用对(8.40)右边的貢献是以 ξ 的高次項出現的．这也决定了我們求(8.41)时只有必要取(8.40)中 ξ 的一次項．

对于混合非理想气体，用类似的处理可以得到

$$\begin{aligned}\ln\Omega(T)&=\Sigma_A N_A\left\{\ln\frac{V}{N_A}+1\right\}+\Sigma_A N_A\ln\left\{1+\frac{1}{2}\Sigma_B\frac{N_B}{V}\int(e^{-\epsilon_{AB}/kT}-1)\,d\omega=\right.\\&=\Sigma_A N_A\left\{\ln\frac{V}{N_A}+1\right\}+\Sigma_{AB}\frac{N_A N_B}{\sigma_{AB}V}\int(e^{-\epsilon_{AB}/kT}-1)\,d\omega,\end{aligned}\tag{8.42}$$

其中 σ_{AB} 是平常所謂的对称数，对于两个相同的分子，它等于 2；对于两个不同的分子，它等于 1．公式(8.42)也是把数量級小于 $\Sigma_B N_B v_{AB}/V$ 的項忽略并保留数量級高

1) Ursell, *Proceedings of Cambridge Philosophical Society*, **23** (1927), 685.

于 $\sum_B N_B v_{AB}/V$ 的項而得到的.

通常我們都假設分子間相互作用势 ϵ 只是分子相对坐标的函数，它与分子間的相互取向无关,这样,在极坐标中 ϵ 将只是 r 的函数. 将(8.42)用极坐标表示,則

$$\ln \Omega(T) = \sum_A N_A \left\{ \ln \frac{V}{N_A} + 1 \right\} + \sum_{AB} \frac{N_A N_B}{\sigma_{AB} V} \int (e^{-\epsilon_{AB}/kT} - 1) 4\pi r^2 dr. \quad (8.43)$$

到目前为止，我們的討論中都假定 ϵ_{AB} 不等于零的区域是在一有限大小的体积 v_{AB} 中，亦即分子間的力程都是有限大小的. 实际上，更恰当的近似是把相互作用能表示成反比于分子間距的 m 次冪的形式. 当 $m > 3$ 时，(8.43)及(8.37)中的遍及全部空間的积分仍是收斂的. 假如积分收斂得够快，那么对全部空間作积分与对一分子大小数量級范围内作积分在效果上是差不多的，因此(8.37)以及其他相似的积分都可以直接写成对全部空間作积分,即

$$\ln \Omega(T) = \sum_A N_A \left\{ \ln \frac{V}{N_A} + 1 \right\} + \sum_{AB} \frac{N_A N_B}{\sigma_{AB} V} \int_0^\infty (e^{-\epsilon_{AB}/kT} - 1)\, 4\pi r^2 dr. \quad (8.44)$$

8.4. 非理想气体的热力学性質

将已經得到的在气体稍微有些不理想情形下 $\Omega(T)$ 的近似公式代入§8.1中的公式,我們可以得到所有的热力学函数. 現在为了方便起見,引入一个函数 $B_{AB}(T)$:

$$B_{AB}(T) = \frac{1}{2} \int_0^\infty (1 - e^{-\epsilon_{AB}/kT})\, 4\pi r^2 dr. \quad (8.45)$$

因此(8.44)可以写成

$$\ln \Omega(T) = \sum_A N_A \left\{ \ln \frac{V}{N_A} + 1 \right\} - \sum_{AB} \frac{N_A N_B}{\sigma_{AB} V} 2 B_{AB}(T). \quad (8.46)$$

将(8.46)代入(8.10),我們得到自由能的表示式:

$$\frac{F}{kT} = \sum_A N_A \left\{ \ln \frac{N_A}{\phi_A V} - 1 \right\} + \sum_{AB} \frac{N_A N_B}{V} \frac{2\, B_{AB}(T)}{\sigma_{AB}}. \quad (8.47)$$

得到了自由能之后,我們能够用普通的热力学公式,求出所有其他的平衡性質. 例如,我們可以求出它的压力公式:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = kT \frac{\sum_A N_A}{V} + kT \sum_{AB} \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \frac{2\, B_{AB}(T)}{\sigma_{AB}}. \quad (8.48)$$

每个分子 A 的化学势 μ_A 是

$$\mu_A = \left(\frac{\partial F}{\partial N_A} \right)_{T,V} = kT \ln \frac{N_A}{\phi_A V} + kT \sum_B \frac{N_B}{V} 2\, B_{AB}(T). \quad (8.49)$$

对于由分子 A 組成的純气体,我們引入分子体积 $\boldsymbol{V}$:

$$V = V/N_A, \tag{8.50}$$

則 (8.48) 及 (8.49) 可簡化为

$$PV = kT\left\{1 + \frac{B(T)}{V}\right\}, \tag{8.51}$$

$$\mu = -kT\ln\phi V + kT\frac{2B(T)}{V}. \tag{8.52}$$

非理想气体的另一个重要的热力学量是焦耳-湯姆孙 (Joule-Thomson) 系数，这个系数的定义是：在等焓 ($E + PV$) 过程中降低单位压力所产生的溫度变化. 由热力学公式可知:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{E+PV} = \frac{-V + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P}. \tag{8.53}$$

現在我們只考虑 (8.53) 在压力比較低的情形. 因此我們可以应用 (8.51) 式作为近似的状态方程. 在(8.51)中忽略 $\frac{B(T)}{V}$ 的高次項,我們将 (8.51)近似写成

$$PV = kT + PB(T). \tag{8.54}$$

由 (8.54), 我們得

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{kT}{P} + T\frac{dB(T)}{dT}. \tag{8.55}$$

将 (8.55) 代入 (8.53), 我們得到低压范圍内的焦耳-湯姆孙系数

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{E+PV} = \frac{-B(T) + T\frac{dB(T)}{dT}}{C_P} = \frac{T^2}{C_P}\frac{d\left(\frac{B}{T}\right)}{dT}. \tag{8.56}$$

由(8.56)可以看到,当压力趋于零时,焦耳-湯姆孙系数趋向于有限的极限，这个极限可以是正的,也可以是負的,要看不同的气体、不同的溫度而定. 由(8.56)我們看到,只当

$$\frac{d(B/T)}{dT} = 0 \tag{8.57}$$

时, 焦耳-湯姆孙系数才等于零. 滿足 (8.57) 的溫度称为焦耳-湯姆孙轉化溫度.

由这一节的各个公式看到，对于稍微有些不理想的气体，如果我們能够得到 $B(T)$ 的具体形式，則气体的所有平衡性質就可以知道了. 要求出 $B(T)$，首先要知道在 $B(T)$ 的表示式中的未知是 ϵ —分子間相互作用能. 直到現在为止，我們还不能由理論上将 ϵ 这一函数計算出来,因此,目前我們都是用一簡单的模型来代表真实情况进行計算.

8.5. 几个簡单的模型

最簡单的分子模型是一个直径为 D 的刚球，而且假設在分子之間沒有吸引力．此模型定义如下：

$$\left.\begin{array}{ll}\epsilon=+\infty & (r<D),\\ \epsilon=0 & (r>D).\end{array}\right\} \tag{8.58}$$

将(8.58)代入 $B(T)$ 的表达式中，得

$$B(T)=\frac{1}{2}\int_0^\infty\left(1-e^{-\epsilon/kT}\right)4\pi r^2\,dr=\frac{1}{2}\,\frac{4\pi}{3}D^3. \tag{8.59}$$

因此状态方程(8.51)可写为

$$PV=kT\left\{1+\frac{2}{3}\pi D^3/V\right\}. \tag{8.60}$$

比較更切合实际一些的模型是直径为 D 的刚球，而刚球之間存在有与距离的某一高次冪成反比的吸引力．这模型定义如下：

$$\left.\begin{array}{ll}\epsilon=+\infty & (r<D),\\ \epsilon=\epsilon^*(D/r)^m & (r>D),\end{array}\right\} \tag{8.61}$$

此处 m 是一个正的无因次的常数，通常取 m 为整数；ϵ^* 是两个分子相接触时的相互作用能，它的値是負的．由(8.61)所表示的分子間相互作用势能称为基松(Keesom)势．将(8.61)代入 $B(T)$ 表达式，得

$$\begin{aligned}B(T)&=\frac{1}{2}\int_0^\infty\left(1-e^{-\epsilon/kT}\right)4\pi r^2\,dr=\frac{2}{3}\pi D^3+2\pi\int_D^\infty\left(1-e^{-\epsilon^*D^m/r^mkT}\right)r^2\,dr=\\&=\frac{2}{3}\pi D^3-2\pi\int_D^\infty\sum_{s=1}^\infty\frac{r^2}{s!}\left(\frac{-\epsilon^*D^m}{r^mkT}\right)^s dr=\\&=\frac{2}{3}\pi D^3\left\{1-\sum_{s=1}^\infty\frac{3}{s!\,(sm-3)}\left(\frac{-\epsilon^*}{kT}\right)^s\right\}.\end{aligned} \tag{8.62}$$

此式是基松給出的，当温度比較高的时候，用这个式子計算 $B(T)$ 比較合适．同时我們可将公式(8.62)写成超几何函数的形式：

$$\begin{aligned}\frac{B(T)}{\frac{2}{3}\pi D^3}&=\sum_{s=0}^\infty\frac{(-3)}{s!\,(sm-3)}\left(-\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^s=\frac{-3}{m}\sum_{s=0}^\infty\frac{1}{s!\left(s-\frac{3}{m}\right)}\left(-\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^s=\\&=\frac{-3}{m}\sum_{s=0}^\infty\frac{\Gamma\left(s-\frac{3}{m}\right)}{s!\,\Gamma\left(s-\frac{3}{m}+1\right)}\left(-\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^s=\end{aligned}$$

$$
= \frac{-3}{m} \frac{\Gamma\left(-\frac{3}{m}\right)}{\Gamma\left(1-\frac{3}{m}\right)} {}_1F_1\left(-\frac{3}{m};\ 1-\frac{3}{m};\ -\frac{\epsilon^*}{kT}\right) =
$$

$$
= {}_1F_1\left(-\frac{3}{m};\ 1-\frac{3}{m};\ -\frac{\epsilon^*}{kT}\right). \tag{8.63}
$$

对于低温的情形，我們可以将函数 ${}_1F_1$ 作漸近展开[1)]，則

$$
\frac{B(T)}{\frac{2}{3}\pi D^3} \sim \frac{\Gamma\left(1-\frac{3}{m}\right)}{\Gamma\left(-\frac{3}{m}\right)} \left(\frac{kT}{-\epsilon^*}\right) e^{-\epsilon^*/kT} {}_2F_0\left(1;\ 1-\frac{3}{m};\ -\frac{\epsilon^*}{kT}\right) =
$$

$$
= -\frac{1}{\Gamma\left(\frac{3}{m}\right)} e^{-\epsilon^*/kT} \sum_{s=1}^{\infty} \Gamma\left(s+\frac{s}{m}\right)\left(\frac{kT}{-\epsilon^*}\right)^s. \tag{8.64}
$$

8.6. 經驗及半經驗物态方程

大家最习知的实际气体的状态方程是范德华方程，即

$$
(P + aN^2/V^2)(V - Nb) = NkT \tag{8.65}
$$

或

$$
(P + a/V^2)(V - b) = kT. \tag{8.66}
$$

忽略掉 (8.66) 中 b/V 的高次項，我們得

$$
PV = kT + \frac{kTb - a}{V}. \tag{8.67}
$$

如果我們令 $a = 0$，則上式变为

$$
PV = kT\left(1 + \frac{b}{V}\right), \tag{8.68}
$$

---

1) 一般的公式是

$$
{}_1F_1(\alpha;\rho;z) = \frac{\Gamma(\rho)}{\Gamma(\alpha)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\alpha+n)}{\Gamma(\rho+n)} \frac{1}{n!} z^n \sim \frac{\Gamma(\rho)}{\Gamma(\alpha)} \frac{e^z}{z^{\rho-\alpha}} {}_2F_0\left(\rho-\alpha; 1-\alpha; \frac{1}{z}\right) \sim
$$

$$
\sim \frac{\Gamma(\rho)e^z}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\rho-\alpha)\Gamma(1-\alpha)z^{\rho-\alpha}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\rho-\alpha+n)\Gamma(1-\alpha+n)}{n!\,z^n},
$$

而 ${}_1F_1(\alpha;\rho;z)$ 是方程

$$
z\frac{d^2w}{dz^2} + (\rho - z)\frac{dw}{dz} - \alpha w = 0
$$

的解，因此漸近展开可以由卫突克函数求得（見 B. H. 斯米尔諾夫，“高等数学教程”，高等教育出版社，第三卷，第三分册，第 123 頁）。

(8.68)式与我們用剛球模型所求得的物态方程(8.60)有同样的形式. 按照剛球模型解释(8.68), 則我們看到

$$b = \frac{2}{3}\pi D^3, \tag{8.69}$$

也就是說, b 是分子体积 $\frac{1}{6}\pi D^3$ 的四倍. 如果我們在較普遍的公式(8.67)中給 b 以同样的解释,并且将(8.67)与(8.63)比較,我們看到

$$a = kTb\sum_{s=1}^{\infty}\frac{3}{s!(3m-3)}\left(\frac{-\epsilon^*}{kT}\right)^s. \tag{8.70}$$

所以, 如果我們用剛球模型解释 b, 并且与基松势所得的結果作比較, 那么 a 就要与温度 T 有关, 而范德华方程中的 a 与 b 都是常数. 如果我們想用上一节中的模型解释范德华方程, 只当我們有理由假設在(8.70)中只取第一項而可以忽略其他項, 我們才有

$$a \simeq \frac{3b(-\epsilon^*)}{m-3} = 2\pi D^3(-\epsilon^*)/(m-3), \tag{8.71}$$

則正如范德华所假設的那样, a 与温度无关. 因此,范德华方程能够由下列的假設和近似导出来:

(1) 气体分子是体积为 $b/4$ 的剛球, 分子之間存在着与距离的 $m+1$ 次成反比的吸引力,并且两个分子剛好接触时的相互作用能 ϵ^* 等于 $(3-m)a/3b$.

(2) 气体充分稀薄, 使得一个分子同时与两个或者多个分子相互作用出现的机会很小,可以忽略不計.

(3) $-\epsilon^* \ll kT$, 使得分子在沒有相互接触时 $(e^{-\epsilon/kT}-1)$ 可以用 $-\epsilon/kT$ 代替.

由于上述假設,我們得到的关于 PV/kT 的方程只能准确到 $1/V$; 也就是說,我們只能对理想气体的状态方程作第一級修正. 如果实际情况与假設有相当出入时,气体的范德华方程就不能用以上所講的模型解释,它只不过是一个純經驗方程而已.

由这个例子可以看出, 把一个經驗状态方程硬与非理想气体的理論作比較是很不自然的. 正确的途径是用非理想气体的理論推出状态方程, 然后与实驗数据直接比較. 理論上的状态方程是

$$PV = kT\left\{1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \cdots\right\}, \tag{8.72}$$

其中 B, C, D 等等叫作維里系数, B 称为第二維里系数, C 称第三維里系数, D 称第四維里系数, 余則类推. 它們都是温度的函数. 目前我們的非理想气体一級近似理

論所給出的是第二維里系数$B(T)$．这个方法是卡墨林·昂尼斯(Kamerlingh Onnes)，基松及其合作者們所采用的，并且基松首先采用这个方法探討了分子間相互作用力．

如果我們知道了分子之間的相互作用能，那么在理論上我們可以計算$\Omega(T)$到任何所需要的精确度，因此也就計算出准确的状态方程来．然而实际上这却是非常困难的，直到现在，除了应用簡单的刚球模型所作的計算外，超过第二維里系数的計算还很少．但是如果我們要討論临界点附近气体的性质或者高浓度气体的性質时，高級維里系数的計算就变得很重要了．梅耶(J. Mayer)在1937年曾求出各級維里系数的表示式，在原则上将問題解决了；并且他还根据他的理論討論了气体的凝聚現象．关于梅耶的理論我們不再在这里介紹．

8.7. 分子間的相互作用

前面几节我們都是把分子間的相互作用能算作已知的，但实际的相互作用能我們并不知道，除了对于一些极其簡单的情形，如对于氫原子，氦原子或者氫分子之外，我們还都不能由理論上将它求出来．在理論上我們是有可能由原子或分子的电子結构将它算出来，在原則上这并沒有什么困难，但是实际上要将它算出来却是非常困难，至少不是旧計算技术所能解决的．因此，目前关于分子間相互作用能的知識，只能借助于一些間接的方法得到．电子数值計算机的进一步发展，将会彻底地解决这个計算問題，而根本上改变这个理論問題的面貌．

分子在低温时有聚集在一起的趋势，这一事实表明分子間一定存在着內聚力，另一方面，分子間的距离縮短时必須要表現出排斥力，否則就不能由分子构成具有一定体积的物質了．一切分子之間的作用力都要滿足这一原則，即远距离时分子間力是吸引力，近距离时分子間力是排斥力．从我們已經作过的一些有理論根据的計算看来，这一原則也是正确的．滿足这一原則的最簡单的图象是一个具有引力場的刚球，这就是所謂范德华模型．基松公式(8.62)就是采用这一模型得到的．

普遍講来，分子間的相互作用不但依賴于分子間的距离而且也依賴于分子間的相互取向．可以想象，如果我們考虑分子相互取向这一因素，在計算物質性質的时候是会有很大的数学上的困难．因此目前我們只限于討論球对称的分子，如惰性气体，以及沒有固定偶极矩而可以近似地当作球对称的分子，如H_2，N_2，CH_4．以后我們会看到，当我們考虑气体的第二維里系数或者輸运性質时，将一些实际上很不对称的分子或者有偶极矩的分子也近似地看作球对称的，而所得的結果还是相当好的．在§8.13中，我們将討論到这个問題．

应当指出，分子的模型要視所討論的問題而定．例如我們对气体分子可以用剛球模型作近似，而得到合理的結果．但是同种分子如果处在液体和固体状态时就不能再用这个模型，否則我們必然会把固体或液体看作密堆的一些刚球，那么就不能成功地解释物質的可压縮性等性質．再如，当我們考虑气体的性質的时候，往往一些分子是可以近似看作球对称的而得到很满意的結果，但是如果我們把对气体分子所作的模型直接用到液体，那就会发生問題，因为分子相距比較近的时候，分子的一些特性表現得特别明显，气体状态的分子絕大多数时間在独立运动，这些特性表現得就不够明显了，因此对气体作球对称的假設是不能直接用于其他聚集态的．

范德华模型是最簡单的，尤其是不具有引力場的刚球模型更为簡单，只用一个参数——直径就完全决定了．由于这个模型比較簡单，并且应用于气体分子所得的結果并不很差，因此这一模型还是常用的．但是，目前由量子理論所得到的一些結果来看，范德华模型与实际情况的距离是比較大的，特别是刚球模型較差．

我們假設分子間相互作用能量可以分成两部分，并用两項之和来表示，一項表示吸引，另一項表示排斥．表示吸引的那一項可以称为色散能，表示排斥的那一項可以称为重迭能．这些名称是很恰当的．以下两节我們将由量子理論的观点簡单地討論一下这两項的意义及其表达式．

8.8. 色散能的形式

伦敦（London）在 1930 年首先用量子理論討論了两个具有固有电偶极矩的分子間相互吸引力的本質．事实上这一吸引力的产生是由于分子彼此相互极化所造成的．对于沒有固定电偶极矩的分子，按它們的平均性質看来它們是完全对称的，事实上它們还是有一些剩余的电子运动，我們可以将这种运动表达为分子內部的电子振动．每一个分子內部的电子振动都会誘导其他分子的电子振动，而这个相互誘导的振动之間保持一定位相关系，因此产生吸引力．产生这种吸引力的机制——分子間的相互极化，与物質散射电磁波的机制是相同的，因此伦頓把这种吸引力称为色散力，相应的能量称为色散能．

关于色散能的形式，伦頓曾經作了一个簡单的半量子的計算，假設有两个分子，它們的內部电子都是沿相互垂直的三个方向作自由諧振动，其色散能的主要項是

$$-\frac{3h\nu_0|e|^4}{8\kappa}\frac{1}{r^6},\tag{8.73}$$

此处 ν_0 是振动頻率，$-|e|$ 是电子的电荷，κ 是弹性恢复力的力常数，r 是两个分子

能的距离．这里 r^{-6} 的系数是由我們所簡化了的模型得到的，对于其他模型則有与之不同的系数．但普遍地講，相互极化能量的首項形式一定是 $-\mu r^{-6}$，此处 μ 是一个正数，它的值視不同的分子而定．

基松由經驗而假設的、迭加在剛球上的引力場能量是 $-\mu r^{-m}$，这与我們由量子理論得到的結果相类似．以后我們仍然保留这个形式，并且为了与色散能中的主要項相一致，我們令 $m=6$．

8.9. 重迭能的形式

重迭能这一名称的由来是因为当两个分子的軌道(有效电子軌道)重迭在一起时这一項能量才显得很重要．这种相互作用的性質首先是由海特勒(Heitler)和伦顿用量子理論闡明．普遍地講，在短距离时由重迭能可以引起排斥力，也可能引起強烈的吸引力．在什么情况下产生排斥或在什么情况下产生吸引，这要取决于原子或分子的电子結构．由泡利不相容原理的限制可知，当相互重迭的軌道上的电子是不相容的时候，不可能发生吸引力，另一方面，如果是相容的时候，則产生強烈的吸引力而形成化学化合．例如氫原子就滿足后一种情形而形成氫分子，而氦原子則不可能．設本章所討論的分子所有可能的化学鍵都已形成了，因此分子間的重迭能都将是排斥的．在量子理論中，重迭能的形式在两个分子相距比較远时可以精确地写成 $R(r)e^{-r/\rho}$，其中 $R(r)$ 是包含有 r 的正冪和負冪的多項式，ρ 是一个常数．这个表示式可以由量子理論中的微扰法求得．对于某些情况，如史萊特对于氦所作的計算以及布来許(Bleich)和梅耶对于氖所作的計算，$R(r)$ 是可以用一个常数代替的．并且波恩，梅耶，虎金(Huggins)在研究离子晶体的性质时也发現：如果把具有滿电子壳层的离子之間的排斥能量用 $Pe^{-r/\rho}$(其中 P 为常数)来表示，則可以很成功地解释离子晶体的弹性性質．这也表明，至少是在 r 的一小范围内，$R(r)$ 是可以用一常数近似表示．

8.10. 分子間相互作用的总表示式

由以上的討論可知，分子間相互作用能应表示为

$$\epsilon = Pe^{-r/\rho} - \frac{\mu}{r^6}. \tag{8.74}$$

引入参数 r_m，它是 ϵ 取其极小值 ϵ^*(負的)时的分子間距，則(8.74)可写为

$$\epsilon = \frac{\epsilon^*}{1-\frac{6}{\alpha}}\left\{\left(\frac{r_m}{r}\right)^6 - \frac{6}{\alpha}e^{\alpha\left(1-\frac{r}{r_m}\right)}\right\}. \tag{8.75}$$

这就是所謂伯金汉姆(Buckingham)势．势能随距离的变化如图 8.1 所示．我們可以看到，势能在 r 等于 r_{max} 时有一极大，在 $r=0$ 处反而跌落到負无穷．这种情况与事实并不符合，而是由于我們对排斥項所作的近似引起的(事实上我們現在所用的排斥項，只是在 r 比較大时的一个近似)．为了糾正这种不合理的情形，我們取

$$\epsilon = +\infty, \quad r < r_{max}, \tag{8.76}$$

(8.75)，(8.76) 两式可以称为修正后的伯金汉姆势．最近賴斯(Rice)和赫許費尔特(Hirschfelder)曾經用它来計算第二維里系数．但是由于这个势能的形势比較复杂，所以他們作的是数字計算．

虽然伯金汉姆势是比較符合于量子理論結果的近似，但是这个势能的形式比較复杂，使用起来不方便．1924 年林納德-瓊斯(Lennard-Jones)引用了另一势能表示式，它是由两个距离的負冪項所表示的，即

$$\epsilon = -\frac{\mu}{r^m} + \frac{\nu}{r^n} \qquad n > m. \tag{8.77}$$

設 $r = r^*$ 时势能取极小值 ϵ^*，則 (8.77) 可写成

$$\epsilon = \epsilon^* \left\{ \frac{n}{n-m} \left(\frac{r^*}{r}\right)^m - \frac{m}{n-m} \left(\frac{r^*}{r}\right)^n \right\}, \tag{8.78}$$

此势能 ϵ 随 r 的变化如图 8.2 所示．如果两个分子以非常小的动能由无穷远处相互

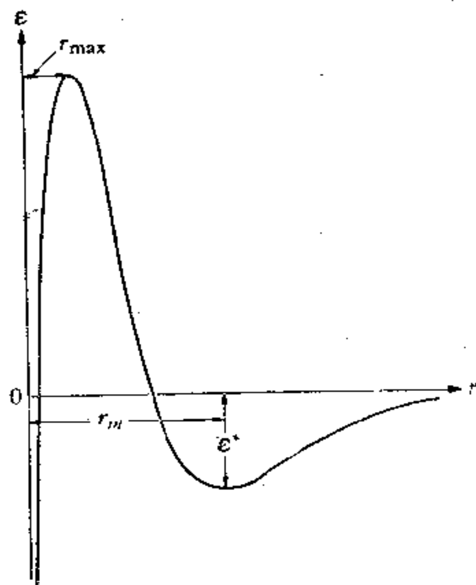


图 8.1.

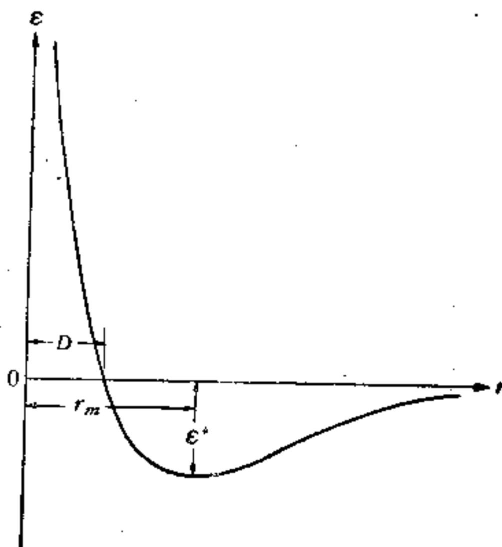


图 8.2.

靠近，則动能在 $r=r^*$ 处达到一极大値 $-\epsilon^*$，然后又減小直到距离为 D 时动能为零，因此我們可以直覚地把距离 D 看作慢分子的有效碰撞直径．距离 D 由下列表示式給出：

$$\frac{D}{r^*}=\left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{1}{n-m}}. \tag{8.79}$$

8.11. 由林納德-琼斯势所求得的第二維里系数表示式

由 (8.45)，我們将第二維里系数 $B(T)$ 写成

$$B(T)=\frac{1}{2}\int_0^\infty(1-e^{-\epsilon/kT})\,4\pi r^2\,dr=\frac{2\pi}{3}\left[r^3(1-e^{-\epsilon/kT})\right]_0^\infty-$$

$$-\int_0^\infty\frac{\partial\epsilon}{\partial r}\,e^{-\epsilon/kT}\frac{2\pi r^3}{3kT}\,dr=-\int_0^\infty\frac{\partial\epsilon}{\partial r}\,e^{-\epsilon/kT}\frac{2\pi r^3}{3kT}\,dr. \tag{8.80}$$

推导 (8.80) 时，最后一步化簡的条件是要 $m>3$．現在我們在林納德-琼斯势中取 $m=6$（以与色散能的形式一致），$n=12$，并将 (8.79) 中的 D 引入作为参数，則

$$\epsilon=(-4\epsilon^*)\left[\left(\frac{D}{r}\right)^{12}-\left(\frac{D}{r}\right)^6\right]. \tag{8.81}$$

因此

$$D\frac{\partial\epsilon}{\partial r}=(-4\epsilon^*)\left[-12\left(\frac{D}{r}\right)^{13}+6\left(\frac{D}{r}\right)^7\right].$$

代入 (8.80)，則

$$B(T)=\frac{2\pi}{3}D^3\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)\int_0^\infty\left\{12\left(\frac{D}{r}\right)^{10}-6\left(\frac{D}{r}\right)^4\right\}e^{-\frac{4(-\epsilon^*)}{kT}\left\{\left(\frac{D}{r}\right)^{12}-\left(\frac{D}{r}\right)^6\right\}}\,d\left(\frac{r}{D}\right)=$$

$$=\frac{2\pi}{3}D^3\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)\int_0^\infty e^{-\frac{4(-\epsilon^*)}{kT}\left(\frac{D}{r}\right)^{12}}\left\{12\left(\frac{D}{r}\right)^{10}-\right.$$

$$\left.-6\left(\frac{D}{r}\right)^4\right\}\sum_{s=0}^\infty\frac{1}{s!}\,\frac{4(-\epsilon^*)^s}{kT}\left(\frac{D}{r}\right)^{6s}\,d\left(\frac{r}{D}\right).$$

引入新的积分变数 z：

$$z=\frac{4(-\epsilon^*)}{kT}\left(\frac{D}{r}\right)^{12},$$

則

$$\frac{4(-\epsilon^*)^s}{kT}\left(\frac{D}{r}\right)^{6s}=\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{s/2}z^{s/2},$$

$$12\left(\frac{D}{r}\right)^{10}d\left(\frac{r}{D}\right)=-\frac{4}{3}\,d\left(\frac{D}{r}\right)^9=-\frac{4}{3}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{-3/4}d\,(z^{3/4})=-\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{-3/4}z^{-1/4}\,dz$$

及

$$-6\left(\frac{D}{r}\right)^4 d\left(\frac{r}{D}\right) = 2d\left(\frac{D}{r}\right)^3 = 2\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{-1/4} d\left(z^{1/4}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{-1/4} z^{-3/4}\,dz.$$

所以

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} D^3 \left[\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{1/4}\int_0^\infty e^{-z}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{1}{s!}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{s/2} z^{\frac{s}{2}-\frac{1}{4}}\,dz - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{3/4}\int_0^\infty e^{-z}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{1}{s!}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{s/2} z^{\frac{s}{2}-\frac{3}{4}}\,dz\right].$$

我們知道，Γ 函数的公式是

$$\int_0^\infty e^{-z} z^{-t-1}\,dz = \Gamma(t),$$

所以

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} D^3 \left[\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{1/4}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{1}{s!}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{s/2}\Gamma\left(\frac{s}{2}+\frac{3}{4}\right) - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{3/4}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{1}{s!}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{s/2}\Gamma\left(\frac{s}{2}+\frac{1}{4}\right)\right].$$

利用 Γ 函数的性質，則 $B(T)$ 可最后写为

$$B(T) = \frac{-2\pi}{3} D^3 \left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{1/4}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{\Gamma\left(\frac{s}{2}-\frac{1}{4}\right)}{4(s!)}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{s/2}. \tag{8.82}$$

(8.82) 式对于温度比較高的情形是适用的，因为我們取級数的前几項就可以求出相当精确的 $B(T)$.

当温度比較低时，我們还需要把 (8.82) 式作一次漸近展开．为此，我們需要先把 (8.82) 的級数写成广义超几何函数的形式:

$$B(T) = -\frac{2\pi}{3}D^3\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{1/4}\left[\sum_{s=0}^{\infty}\frac{\Gamma\left(s-\frac{1}{4}\right)}{4(2s)!}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{s} + \sum_{s=0}^{\infty}\frac{\Gamma\left(s+\frac{1}{4}\right)}{4(2s+1)!}\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{s+\frac{1}{2}}\right] =$$

$$= -\frac{2\pi}{3}D^3\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{1/4}\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left[\sum_{s=0}^{\infty}\frac{\Gamma\left(s-\frac{1}{4}\right)}{s!\,\Gamma\left(s+\frac{1}{2}\right)}\left(\frac{\epsilon^*}{kT}\right)^{s} + \right.$$

$$\left. + \sum_{s=0}^{\infty}\frac{\Gamma\left(s+\frac{1}{4}\right)}{s!\,\Gamma\left(s+\frac{s}{2}\right)}\left(\frac{-\epsilon^*}{kT}\right)^{s+\frac{1}{2}}\right] =$$

$$= -\frac{2\pi}{3}D^3\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{\frac{1}{4}}\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left[\frac{\Gamma\left(-\frac{1}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{}_1F_1\left(-\frac{1}{4};\ \frac{1}{2};\ \frac{-\epsilon^*}{kT}\right)+\right.$$

$$\left.+\left(\frac{-\epsilon^*}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{}_1F_1\left(\frac{1}{4};\ \frac{3}{2};\ \frac{-\epsilon^*}{kT}\right)\right].$$

应用 ${}_1F_1$ 的漸近展开式，我們得到

$$B(T)\sim-\frac{2\pi}{3}D^3\sqrt{\frac{\pi kT}{-2\epsilon^*}}\,e^{-\frac{\epsilon^*}{kT}}\sum_{s=0}^{\infty}\frac{\Gamma\left(s+\frac{3}{4}\right)\Gamma\left(s+\frac{5}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)\Gamma\left(\frac{5}{4}\right)s!}\left(\frac{kT}{-\epsilon^*}\right)^s.\quad(8.83)$$

由 (8.82) 及 (8.83) 式可以直接看出，高温时 $B(T)$ 是正的而低温时 $B(T)$ 是負的，在极低温时 $B(T)$ 的絕对值随温度下降而指数地增加. 在中間某一温度 $B(T)=0$. 这一温度称为玻意尔点，因为在这一温度下非理想气体的压力和体积的关系准确地滿足玻意尔定律（具体的数字見表 8.1）.

图 8.3 所表示的是 $B(T)\Big/\frac{2\pi}{3}D^3$ 与 $kT/(-\epsilon^*)$ 的关系，其中两条曲綫各对应于由基松势及由林納德-瓊斯势所算出的理論曲綫. 我們看到，在低温时的两种势能所得到的結果差不多是相合的. 但在高温时的差异就变得很大了. 在高温时由基松势

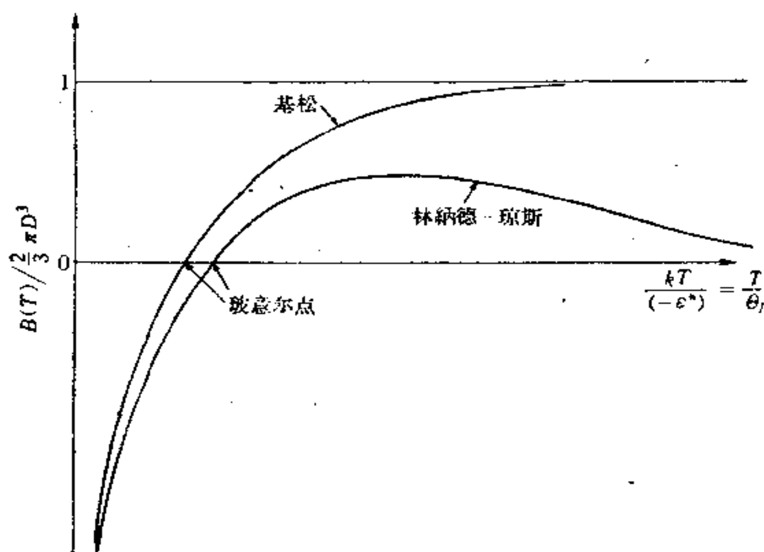


图 8.3.

表 8.1. 由林納德-琼斯所計算出的第二維里系数 $B(T/\Theta_l)$

$b_0 = (2\pi/3)D^3, \quad \Theta_l = -\epsilon^*/k$

T/Θ_l	$\frac{B(T/\Theta_l)}{b_0}$	$\frac{T(\partial/\partial T)B(T/\Theta_l)}{b_0}$	$\frac{T^2(\partial/\partial T^2)B(T/\Theta_l)}{b_0}$	T/Θ_l	$\frac{B(T/\Theta_l)}{b_0}$	$\frac{T(\partial/\partial T)B(T/\Theta_l)}{b_0}$	$\frac{T^2(\partial/\partial T^2)B(T/\Theta_l)}{b_0}$
0.30	−27.8806	76.6073	−356.8768	2.7	−0.2236	1.1000	−2.5242
0.35	−18.7549	45.2477	−189.4654	2.8	−0.1845	1.0495	−2.4062
0.40	−13.7988	30.2671	−116.3660	2.9	−0.1485	1.0030	−2.2983
0.45	−10.7550	21.9895	−78.8780	3.0	−0.1152	0.9600	−2.1992
0.50	−8.7202	16.9237	−57.3395	3.1	−0.0844	0.9202	−2.1079
0.55	−7.2741	13.5822	−43.8825	3.2	−0.0558	0.8833	−2.0234
0.60	−6.1979	11.2488	−34.9187	3.3	−0.0291	0.8489	−1.9451
0.65	−5.3682	9.5455	−28.6405	3.4	−0.0043	0.8168	−1.8723
0.70	−4.7100	8.2571	−24.0627	3.5	0.0190	0.7867	−1.8045
0.75	−4.1759	7.2540	−20.6131	3.6	0.0407	0.7585	−1.7411
0.80	−3.7342	6.4541	−17.9419	3.7	0.0611	0.7321	−1.6817
0.85	−3.3631	5.8034	−15.8255	3.8	0.0803	0.7072	−1.6261
0.90	−3.0471	5.2649	−14.1156	3.9	0.0984	0.6837	−1.5737
0.95	−2.7749	4.8128	−12.7108	4.0	0.1154	0.6615	−1.5244
1.00	−2.5381	4.4283	−11.5399	4.1	0.1315	0.6405	−1.4779
1.05	−2.3302	4.0977	−10.5513	4.2	0.1467	0.6206	−1.4339
1.10	−2.1464	3.8106	−9.7074	4.3	0.1611	0.6017	−1.3923
1.15	−1.9826	3.5593	−8.9799	4.4	0.1747	0.5838	−1.3529
1.20	−1.8359	3.3375	−8.3470	4.5	0.1876	0.5668	−1.3155
1.25	−1.7038	3.1404	−7.7922	4.6	0.1999	0.5505	−1.2799
1.30	−1.5841	2.9642	−7.3023	4.7	0.2116	0.5350	−1.2461
1.35	−1.4753	2.8058	−6.8669	4.8	0.2227	0.5202	−1.2138
1.40	−1.3758	2.6626	−6.4778	4.9	0.2333	0.5061	−1.1831
1.45	−1.2847	2.5326	−6.1281	5.0	0.2433	0.4926	−1.1537
1.50	−1.2009	2.4141	−5.8123	6.0	0.3229	0.3840	−0.9194
1.55	−1.1235	2.3057	−5.5258	7.0	0.3761	0.3083	−0.7577
1.60	−1.0519	2.2060	−5.2649	8.0	0.4134	0.2525	−0.6399
1.65	−0.9855	2.1142	−5.0263	9.0	0.4406	0.2097	−0.5498
1.70	−0.9236	2.0293	−4.8074	10.0	0.4609	0.1759	−0.4788
1.75	−0.8659	1.9505	−4.6059	20	0.5254	0.0287	−0.1704
1.80	−0.8120	1.8773	−4.4198	30	0.5269	−0.0175	−0.0720
1.85	−0.7615	1.8091	−4.2475	40	0.5186	−0.0393	−0.0241
1.90	−0.7141	1.7454	−4.0875	50	0.5084	−0.0516	0.0039
1.95	−0.6696	1.6857	−3.9386	60	0.4982	−0.0594	0.0221
2.00	−0.6276	1.6297	−3.7997	70	0.4887	−0.0645	0.0348
2.1	−0.5506	1.5275	−3.5481	80	0.4798	−0.0681	0.0441
2.2	−0.4817	1.4366	−3.3265	90	0.4716	−0.0706	0.0510
2.3	−0.4197	1.3552	−3.1297	100	0.4641	−0.0725	0.0564
2.4	−0.3636	1.2819	−2.9540	200	0.4111	−0.0775	0.0773
2.5	−0.3126	1.2155	−2.7961	300	0.3801	−0.0765	0.0814
2.6	−0.2661	1.1552	−2.6536	400	0.3584	−0.0748	0.0821

所求出的 $B(T)\Big/\frac{2}{3}\pi D^3$ 趋向于常数 1；但由林納德-琼斯势求出的 $B(T)\Big/\frac{2}{3}\pi D^3$ 是先达到一个极大值，然后以近乎 $[kT/(-\epsilon^*)]^{-1/4}$ 的形式而下降了．这是由于温度比較高时的分子的平均速度比較大，故相互碰撞的动能也比較大．由林納德-琼斯势的势能与距离的关系可以看到，高动能的分子相碰撞的有效直径要比低动能的小．假如我們忽略掉碰在一起时的吸引势能，令动能 kT 和排斥势能相平衡，則求出有效直径 D^* 为

$$-4\epsilon^*\left(\frac{D}{D^*}\right)^{12}=kT$$

或

$$(D^*/D)^3=\left(\frac{-4\epsilon^*}{kT}\right)^{1/4}.$$

因为 $B(T)$ 正比于 D^{*3}，所以在高温时 $B(T)\Big/\frac{2}{3}\pi D^3$ 正比于 $(-4\epsilon^*/kT)^{1/4}$．这与我們的精确計算是差不多相合的．所以說由基松势和林納德-琼斯势求得的結果之所以不同，其原因在于林納德-琼斯势允許分子有弹性，而基松势中的分子是不可变形的刚球．

8.12. 与实驗的比較

虽然林納德-琼斯势并不是由量子理論計算出来的，但是由它所算出来的第二維里系数却是与实驗很相合的．林納德-琼斯势中共有四个参数 m，n，μ，ν，为了吸引項与色散能相同，我們取 $m=6$；事实証明，如果 n 取 9 到 14 之間的各值，差不多都能得到与实驗符合的結果，为了計算方便，我們取 $n=12$．現在在林納德-琼斯势中可調整的参数只有两个，即 μ 和 ν，在 (8.78) 及 (8.81) 两个表示式中，我們把这两个参数各取为 ϵ^*，r^* 或 ϵ^*，D．事实上，为了方便起見，我們可以取另一个参数 Θ_I 代替 ϵ^*，Θ_I 的定义为

$$\Theta_I=\frac{-\epsilon^*}{k},\tag{8.84}$$

Θ_I 称为相互作用的特性温度．这样，由林納德-琼斯势所求得的第二維里系数 (8.82) 可写为

$$B(T)\Big/\frac{2}{3}\pi D^3=f\left(\frac{T}{\Theta_I}\right).\tag{8.85}$$

我們将实驗所得的数据与理論上的函数 $f\left(\frac{T}{\Theta_I}\right)$ 比較，則可以定出 D 和 Θ_I．然后我們

就能在一个很寬的温度范围内得到与实际很符合的結果.

用这样方法确定出的D和Θ_l，也与用焦耳-湯姆孙系数确定出的D和Θ_l很好地符合. 事实上,尚有其他决定D和Θ_l的方法:用这个势能也能把粘滞系数計算出来,比較粘滞系数的理論公式与实驗数据,则可以决定同样的参数. 表 8.2 是由勃特(Bird),赫許費尔特和寇梯司(Curtiss)所作的分析整理而成的,其中对于同种气体符合于不同实驗的数据所得到的值列在一个表中. 第三行中的体积是单位克分子的"有效分子体积",$\frac{2\pi}{3}\mathbf{N}D^3$,其中$\mathbf{N}$是阿伏加德罗数[$(6.02472\pm0.00063)\times10^{23}$]. 我們看到,不同方法所确定的值都相当符合而沒有例外.

8.13. 分子的轉动和內部势能

由表 8.2 显得很清楚,我們假設分子間势能是球对称的,确实是实际情形的一个很好的代表. 对于惰性气体,相互作用势显然应当是球对称的. 可是由表 8.2 看到,对于椭圓形分子,如H_2,N_2,O_2以及象苯一类的奇形分子,也可以用球对称势,这一点初步看来似乎有些奇怪. 对于列在表 8.2 中最后的一些长型分子,如正-C_6H_{14}及C_2H_5OH的情形,或許很难令人相信还能够用这样的模型. 这个問題的关键在于,在平常温度下分子的轉动自由度是完全被激发了. 如果轉动的特性时間比分子碰撞的特性时間是很短,那么当这样的分子碰撞时,分子已經轉了很多次. 因此,尽管分子本身是非球形的,但是由另一个分子看过去,靠近过来的分子仿佛就是球形的. 什么是轉动的特性时間呢? 让我們来考虑一个仅有一横向慣量矩的綫形分子. 假如ω是轉动角速度,则因为在平常温度下平均轉动能是$\frac{1}{2}kT$,平均角速度可由下式得到:

$$\frac{1}{2}kT=\frac{1}{2}A\omega^2.$$

但是,假如Θ_r是轉动特性温度,因为

$$A=h^2/(8\pi^2\Theta_r k),$$

那么轉动特性时間或者轉过2π弧度所需要的时間是

$$\frac{2\pi}{\omega}=\frac{h}{k}\frac{1}{\sqrt{2\Theta_r T}}\sim5\times10^{-11}\frac{1}{\sqrt{2\Theta_r T}}.$$

对于氧气,$\Theta_r\sim2^\circ K$,则在$T=100^\circ K$时,轉动的特性时間是2.5×10^{-12}秒. 我們知道,在100个大气压左右氧分子两次碰撞之間所需的时間約为10^{-9}秒,所以在一次碰撞过程所需的时間內,分子差不多轉了几千轉. 因此,由一个分子看靠近过来的分子仿佛就是一个球形的. 这也就說明了为什么一些非球对称分子可以近似地看作球

表 8.2.

	由第二維里系数			由粘滞系数	
	Θ_l (°K)	D (埃)	$\frac{2}{3}\pi N D^3$ (c.c.)	Θ_l (°K)	D (埃)
He	6.03	2.63	23.00	10.22	2.576
H_2	29.2	2.87	29.76	33.3; 38.0	2.968; 2.915
D_2	31.1	2.87	29.77	39.3	2.948
Ne	35.60; 34.9	2.749; 2.78	26.21; 27.10	35.7; 27.0	2.789; 2.858
A	119.8; 122	3.405; 3.40	49.80; 49.58	124; 116	3.418; 3.465
Kr	171; 158	3.60; 3.597	58.86; 58.7	190	3.61
Xe	221; 217	4.100; 3.963	86.94; 78.5	229	4.055
空气	99.2; 102	3.522; 3.62	55.11; 60.34	97.0; 84.0	3.617; 3.689
N_2	95.05; 95.9	3.698; 3.71	63.78; 64.42	91.5; 79.5	3.681; 3.769
O_2	117.5; 118	3.58; 3.46	57.75; 52.26	113; 88.0	3.433; 3.541
CO	100.2	3.763	67.22	110; 88.0	3.990; 3.706
CO_2	189; 205	4.486; 4.07	113.9; 85.05	190; 213	3.996; 3.897
NO	131	3.17	40	119; 91.0	3.470; 3.599
N_2O	189	4.59	122	220; 237	3.879; 3.816
CH_4	148.2	3.817	70.16	137; 114	3.882; 3.796
CF_4	152.5	4.70	131.0	—	—
CCl_4	—	—	—	327	5.881
SO_2	—	—	—	252	4.290
SF_6	200.9	5.51	211.1	—	—
F_2	—	—	—	112	3.653
Cl_2	—	—	—	357; 257	4.115; 4.400
Br_2	—	—	—	520	4.268
I_2	—	—	—	550	4.982
HCl	—	—	—	360	3.305
HI	—	—	—	324	4.125
AsH_3	—	—	—	281	4.06
HgI_2	—	—	—	698	5.625
$HgBr_2$	—	—	—	530	5.414
$SnBr_4$	—	—	—	465	6.666
$SnCl_4$	—	—	—	1550	4.540
Hg	—	—	—	851	2.898
C_2H_2	—	—	—	185	4.221
C_2H_4	199.2	4.523	116.7	205	4.232
C_2H_6	243	3.954	78	230	4.418
C_3H_8	242	5.637	226	254	5.061
正-C_4H_{10}	297	4.971	155	410	4.997
异-C_4H_{10}	—	—	—	313	5.341
正-C_5H_{12}	—	—	—	345	5.769
正-C_6H_{14}	—	—	—	413	5.909
正-C_7H_{16}	282	8.88	884	—	—
正-C_8H_{18}	—	—	—	320	7.451
正-C_9H_{20}	—	—	—	240	8.448
环-C_6H_{12}	—	—	—	324	6.093
C_6H_6	—	—	—	440	5.270
CH_3OH	—	—	—	507	3.585
C_2H_5OH	—	—	—	391	4.455
CH_3Cl	—	—	—	855	3.375
CH_2Cl_2	—	—	—	406	4.759
$CHCl_3$	—	—	—	327	5.430
C_2N_2	—	—	—	339	4.38
COS	—	—	—	335	4.13
CS_2	—	—	—	488	4.438

对称的.

由这个观点可以使我們立刻想到：一个快速轉动着的分子，其有效半径应当是由分子的重心到最远的一个原子的边緣距离。这个距离我們可以由分子的結构式、已知的鍵角、鍵长、原子的范德华直径、原子的原子量这些数据将它求出来。哈曼(Hamann)和披亚斯(Pearse)[1]就用这个方法求出了一些分子的有效直径 l，我們把結果列在表 8.3 里。在表中也列有由气体的維里系数求出的有效直径 r^*，即林納德-琼斯势的极小点的位置。我們可以看到，我們所采用的观点是相当成功的，几乎大多数分子的 r^* 和 l 的值是相合的。表中也列有一些比較长的分子，如庚烷 (C_7H_{16})，它的 r^* 和 l 的值确实是有些不相合，这可能是由于分子很长、轉动慣量相当大，所以分子轉动速度比較低，因此把这样的分子也看作是球对称的显然就不太合适了。

表 8.3.

	r^* (埃)	l (埃)		r^* (埃)	l (埃)
Ne	3.08	3.20	环-C_3H_6	6.56	5.78
A	3.83	3.83	C_2H_6	5.10	5.54
H_2	3.28	3.14	C_3H_8	6.33	6.59
N_2	4.10	4.09	异-C_4H_{10}	6.90	6.94
O_2	4.02	4.00	$C(CH_3)_4$	7.79	7.08
CO	4.10	4.10	C_3H_6	6.09	6.60
NO	4.29; 3.56	4.04	异-C_4H_8	6.98	6.98
N_2O	5.15	5.24	正-C_4H_{10}	7.03	7.88
CO_2	5.13	5.13	正-C_5H_{12}	8.23	9.04
CH_4	4.28	4.16	正-C_7H_{16}	9.98	11.56
C_2H_4	5.54	5.53	异-C_5H_8	6.96	7.76

表 8.2 中也列有一些分子是具有固有偶极矩的，例如 HCl。关于具有固有偶极矩的分子的相互作用，史托克梅耶 (Stockmayer)[2] 曾經提出过一个介乎林納德-琼斯势和两个固有偶极矩相互作用势之間的一个混合势能，

$$\epsilon = -\epsilon^*\left[\left(\frac{r^*}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r^*}{r}\right)^6\right] - \frac{\mu^2}{r^3}\left[2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\varphi\right], \qquad (8.86)$$

其中 θ_1, θ_2 及 φ 是形容两个偶极矩相互取向的角，見图 8.4。将其代入非球对称势的第二維里系数表示式：

---

1) S. D. Hamann, *Journal of Chemical Physics*, **19** (1951), 655; S. D. Hamann, J. F. Pearse, *Transactions of the Faraday Society*, **48** (2) (1952), 101.

2) W. H. Stockmayer, *Journal of Chemical Physics*, **9** (1941), 398.

$$B(T)=\frac{1}{4}\int_0^\infty r^2 dr\int_0^\pi \sin\theta_1\, d\theta_1\int_0^\pi \sin\theta_2\, d\theta_2\int_0^\pi [1-e^{-\varepsilon/kT}]\, d\varphi, \qquad (8.87)$$

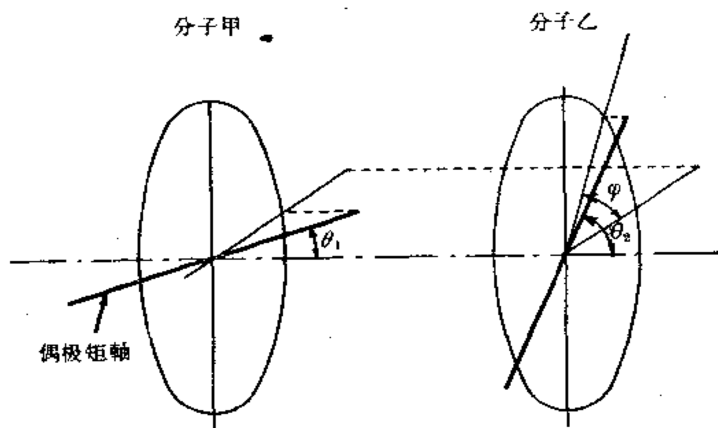


图 8.4.

則可求得 $B(T)$. 赫許費尔特、哈曼和拔亚斯曾經比較理論和实驗的結果,从而确定出了参数 r^* 的数值,但結果却是不能令人滿意的. 例如,这样确定出的水蒸汽分子和氨分子的"大小" r^* 几乎等于单个氧原子和单个氮原子的范德华直径,好象在这些分子中氫原子沒占有空間似的. 我們認为,所以出現这种不合理的結果,可能是由于沒有考虑到这些分子在常溫下的高速轉动之故. 在常溫下,分子轉得很快,因此两个固有偶极矩之間的偶极性吸引和偶极性排斥,由于两个偶极矩的无規則取向而平均掉了. 因此,只要是分子的轉动自由度是充分激发了的时候,不考虑极性分子的固有偶极矩相互作用是更为切合实际一些. 如果令水蒸汽或氨的第二維里系数的实驗值与用普通的林納德-瓊斯势計算的結果作比較, 則我們可以得到这些分子的合理大小的 r^*. 以上我們所采用的观点, 虽然看来是合情合理的, 但它还不是一个严謹的理論. 严謹的理論必須把分子的自身轉动和分子間的相互牽制結合起来考虑, 那就比我們在这一章中所陈述的計算要复杂些,尙有待于进一步的探討.

8.14. 高級維里系数和高压下的状态方程

我們已經得到过第二維里系数的表示式

$$B(T)=-\frac{1}{2V}\iint \eta_{12}\, d\omega_1\, d\omega_2, \qquad (8.88)$$

其中 η_{12} 由 (8.31) 式定义, $d\omega_1$ 是分子 1 的空間体积元, $d\omega_2$ 是分子 2 的空間体积元. 考虑多个分子的同时相互作用,用同样方法可以求得高級維里系数

$$C(T) = -\frac{1}{3V}\iiint \eta_{12}\eta_{23}\eta_{31}\, d\omega_1\, d\omega_2\, d\omega_3 \tag{8.89}$$

与

$$D(T) = -\frac{1}{8V}\iiiint [3\eta_{12}\eta_{23}\eta_{34}\eta_{41} + 6\eta_{12}\eta_{23}\eta_{34}\eta_{31} + \\ + \eta_{12}\eta_{23}\eta_{34}\eta_{41}\eta_{13}\eta_{24}]\, d\omega_1\, d\omega_2\, d\omega_3\, d\omega_4. \tag{8.90}$$

但是实际計算这些高級維里系数却是很困难的，除了用最簡单的剛球模型之外，作一般的計算非常麻煩．赫許費尔特及其合作者們曾經用林納德-瓊斯势計算过第三維里系数（具体数字見表 8.4），但第四維里系数还沒有計算出来．圖 8.5 是这些

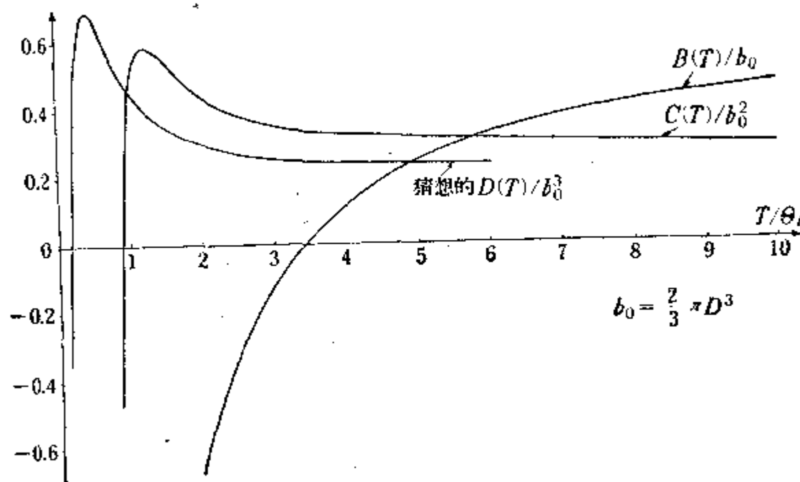


图 8.5.

維里系数随温度的变化关系．我們看到，当温度高于 Θ_l 几倍时，高級維里系数随温度的变化不大，它們各趋于某一正数，其数量級各为 $b_0 = \frac{2\pi}{3}D^3$ 的某次冪，例如高温时，$C(T)$ 和 b_0^2 同数量級，$D(T)$ 和 b_0^3 同数量級．

由上面这些事实，赫許費尔特和罗斯凡尔（Roseveare）建議采用剛球模型来計算第三和第四維里系数以求出近似的状态方程，这样，計算的复杂性小了，并且除了温度較低时外，这些系数值在数量級上是与更精确的模型差不多．用剛球模型求得 $C(T) = \frac{5}{8}b_0^2$ 及 $D(T) = 0.2869\, b_0^3$．同时他們也計算了第五維里系数值，他們的計算方法是假設高压下的气体是象一些密排的剛球，由此求出第五維里系数的值等于 $0.1928\, b_0^4$．但把高压下的气体看作一些密排的剛球，这在物理意义上是不很清楚的．利用这样計算的結果，最后的状态方程可写为

$$PV = kT\left[1 + \frac{B(T)}{V} + 0.625\left(\frac{b_0}{V}\right)^2 + 0.2869\left(\frac{b_0}{V}\right)^3 + 0.1929\left(\frac{b_0}{V}\right)^4\right]. \tag{8.91}$$

表 8.4.　由林納德-琼斯势計算出的第三維里系数 $C(T/\Theta_l)$

$$b_0=\frac{2\pi}{3}D^3,\quad \Theta_l=\frac{-\epsilon^*}{k}$$

T/Θ_l	C/b_0^2	$[T(\partial/\partial T)C]/b_0^2$	$[T^2(\partial/\partial T^2)C]/b_0^2$	T/Θ_l	C/b_0^2	$[T(\partial/\partial T)C]/b_0^2$	$[T^3(\partial/\partial T^3)C]/b_0^2$
0.70	−3.3766	28.68	−220	3.1	0.3484	−0.1148	0.400
0.75	−1.7920	18.05	−140	3.2	0.3449	−0.1060	0.369
0.80	−0.8495	11.60	−92.1	3.3	0.3418	−0.0983	0.340
0.85	−0.2766	7.561	−62.1	3.4	0.3389	−0.0913	0.313
0.90	+0.0765	4.953	−42.7	3.5	0.3364	−0.0851	0.288
0.95	0.2951	3.234	−29.8	3.6	0.3341	−0.0796	0.266
1.00	0.4300	2.078	−21.0	3.7	0.3320	−0.0746	0.246
1.05	0.5108	1.292	−14.9	3.8	0.3300	−0.0702	0.227
1.10	0.5576	0.7507	−10.6	3.9	0.3283	−0.0663	0.210
1.15	0.5822	0.3760	−7.52	4.0	0.3266	−0.0629	0.194
1.20	0.5924	+0.1159	−5.29	4.1	0.3251	−0.0599	0.183
1.25	0.5933	−0.0646	−3.66	4.2	0.3237	−0.0571	0.169
1.30	0.5882	−0.1889	−2.46	4.3	0.3224	−0.0546	0.156
1.35	0.5793	−0.2731	−1.57	4.4	0.3212	−0.0524	0.145
1.40	0.5683	−0.3288	−0.910	4.5	0.3200	−0.0504	0.134
1.45	0.5561	−0.3641	−0.420	4.6	0.3189	−0.0487	0.125
1.50	0.5434	−0.3845	−0.050	4.7	0.3179	−0.0471	0.116
1.55	0.5306	−0.3943	+0.224	4.8	0.3169	−0.0458	0.108
1.60	0.5180	−0.3963	0.427	4.9	0.3160	−0.0446	0.100
1.65	0.5059	−0.3929	0.572	5	0.3151	−0.0436	0.0934
1.70	0.4943	−0.3858	0.680	6	0.3077	−0.0389	0.0449
1.75	0.4832	−0.3759	0.755	7	0.3017	−0.0399	0.0255
1.80	0.4728	−0.3643	0.806	8	0.2962	−0.0423	0.0192
1.85	0.4630	−0.3516	0.837	9	0.2910	−0.0453	0.0183
1.90	0.4538	−0.3382	0.854	10	0.2861	−0.0483	0.0199
1.95	0.4452	−0.3245	0.859	20	0.2464	−0.0644	0.0502
2.00	0.4371	−0.3109	0.856	30	0.2195	−0.0675	0.0654
2.1	0.4226	−0.2840	0.830	40	0.2001	−0.0671	0.0717
2.2	0.4100	−0.2588	0.794	50	0.1853	−0.0657	0.0742
2.3	0.3990	−0.2355	0.749	60	0.1735	−0.0639	0.0750
2.4	0.3894	−0.2142	0.700	70	0.1638	−0.0620	0.0748
2.5	0.3811	−0.1950	0.651	80	0.1556	−0.0603	0.0741
2.6	0.3738	−0.1777	0.602	90	0.1486	−0.0586	0.0732
2.7	0.3674	−0.1621	0.557	100	0.1425	−0.0570	0.0722
2.8	0.3617	−0.1482	0.514	200	0.1068	−0.0460	0.0619
2.9	0.3568	−0.1358	0.473	300	0.0894	−0.0397	0.0547
3.0	0.3523	−0.1247	0.439	400	0.0786	−0.0355	0.0496

赫許費尔特和罗斯凡尔曾經用他們的状态方程（8.91）求出焦耳-湯姆孙系数，比較了氫气的焦耳-湯姆孙系数的理論值和实驗值．他們发現，如果令 $b_0\mathbf{N}$ 等于 40 厘米^3/克分子（表 8.2 上的值是 50 厘米^3/克分子），則在 200 个大气压內，温度由 0℃ 到 300℃ 之間，理論和实驗符合得非常好．因此（8.91）式是一个比較好的高压下的状态方程．但应当注意到，（8.91）式在低温时并不是一个很好的近似．

在 § 8.1 中，我們所討論的气态系集的配分函数 $\Omega(T)$，其实并不只限于气态情形．事实上，至少在原則上，我們可以用計算更多的分子同时的相互作用求出更高級的維里系数，而得到可以应用于分子的三种聚集态的状态方程．在 1937 年，梅耶就已經从原則上解决了这个問題，但事实上，假使要采取这种方法真正計算三种聚集态下物質的性質，显然是非常困难的．一般都不采用这种方法，而是采用建立模型的办法：建立一个代表稠密相的簡化模型来計算它的配分函数．例如在第六章中，我們就是用这种办法討論了固体的热学性質，在下一章中，我們也将采用这种办法討論液体和稠密气体的性質．

8.15. 用維里系数表示的非理想气体的热力学函数

最后，我們給出一些非理想气体热力学性質的表示式．对于內能 E，由普遍的热力学关系，

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{8.92}$$

将状态方程（8.72）代入，得

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = kT\left\{\frac{1}{V^2}\frac{dB}{dT} + \frac{1}{V^3}\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{1}{V^4}\frac{\partial D}{\partial T} + \cdots\right\}.$$

設 E_∞ 是体积为无穷大的气体的內能（亦即理想气体的內能），則

$$(E - E_\infty)_T = -\int_V^\infty \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = -k\left[\frac{1}{V}T^2\frac{dB}{dT} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2V^2}T^2\frac{dC}{dT} + \frac{1}{3V^3}T^2\frac{dD}{dT} + \cdots\right], \tag{8.93}$$

故

$$(C_V - C_{V_\infty})_T = \frac{\partial}{\partial T}(E - E_\infty)_T = -k\left[\frac{1}{V}\frac{d}{dT}\left(T^2\frac{dB}{dT}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2V^2}\frac{d}{dT}\left(T^2\frac{dC}{dT}\right) + \frac{1}{3V^3}\frac{d}{dT}\left(T^2\frac{dD}{dT}\right) + \cdots\right]. \tag{8.94}$$

焓 H 由下式給出：

$$(H-H_\infty)_T = \frac{kT}{V}\left[\left(B-T\frac{dB}{dT}\right)+\frac{1}{V}\left(C-\frac{T}{2}\frac{dC}{dT}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{V^2}\left(D-\frac{T}{3}\frac{dD}{dT}\right)+\cdots\right]. \tag{8.95}$$

现在我們来計算定压热容量. 由一般的热力学关系:

$$C_P - C_V = -\frac{\left[\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2}{\left[-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T\right]}VT = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}T. \tag{8.96}$$

将 (8.72) 对 T 作偏微商,得

$$0=\frac{1}{V}+\frac{1}{V^2}\frac{d}{dT}(TB)+\frac{1}{V^3}\frac{d}{dT}(TC)+\frac{1}{V^4}\frac{d}{dT}(TD)+\cdots$$
$$\cdots-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T\left[\frac{1}{V^2}+\frac{2B}{V^3}+\frac{3C}{V^4}+\frac{4D}{V^5}+\cdots\right],$$

或写成

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{V\left[1+\frac{1}{V}\frac{d}{dT}(TB)+\frac{1}{V^2}\frac{d}{dT}(TC)+\frac{1}{V^3}\frac{d}{dT}(TD)+\cdots\right]}{T\left[1+\frac{2B}{V}+\frac{3C}{V^2}+\frac{4D}{V^3}+\cdots\right]}. \tag{8.97}$$

将 (8.72) 对 P 作偏微商,得

$$1=-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T kT\left[\frac{1}{V^2}+\frac{2B}{V^3}+\frac{3C}{V^4}+\frac{4D}{V^5}+\cdots\right]$$

或

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=\frac{V^2}{kT\left[1+\frac{2B}{V}+\frac{3C}{V^2}+\frac{4D}{V^3}+\cdots\right]}. \tag{8.98}$$

因此

$$\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}=k\frac{\left[1+\frac{1}{V}\frac{d}{dT}(TB)+\frac{1}{V^2}\frac{d}{dT}(TC)+\frac{1}{V^3}\frac{d}{dT}(TD)+\cdots\right]^2}{\left[1+\frac{2B}{V}+\frac{3C}{V^2}+\frac{4D}{V^3}+\cdots\right]},$$

或写成

$$\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}=k\left\{1+\frac{1}{V}\left[2T\frac{dB}{dT}\right]+\frac{1}{V^2}\left[2T\frac{dC}{dT}-C+\left(T\frac{dB}{dT}-B\right)^2\right]+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{V^3}\left[2T\frac{dD}{dT}-2D+2\left(T\frac{dB}{dT}-B\right)\left(T\frac{dC}{dT}-2C\right)-2B\left(T\frac{dB}{dT}-B\right)^2\right]+\cdots\right\},$$

故

$$(C_P - C_{P_\infty})_T = k\left\{-\frac{T^2}{V}\frac{d^2B}{dT^2} + \frac{1}{V^2}\left[T\frac{dC}{dT} - C - \frac{1}{2}T^2\frac{d^2C}{dT^2} + \right.\right.$$
$$\left. + \left(T\frac{dB}{dT} - B\right)^2\right] + \frac{1}{V^3}\left[\frac{4}{3} + \frac{dD}{dT} - 2D - \frac{1}{3}T^2\frac{d^2D}{dT^2} + \right.$$
$$\left.\left. + 2\left(T\frac{dB}{dT} - B\right)\left(T\frac{dC}{dT} - 2C\right) - 2B\left(T\frac{dB}{dT} - B\right)^2\right] + \cdots\right\}. \quad (8.99)$$

在流体力学中很重要的一个量——声速 c，可計算如下：

$$c^2 = \frac{1}{\rho\beta}\frac{C_P}{C_V},$$

此处 ρ 是密度，$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 是等温压缩系数。应用（8.98）式及已知

$$k = C_{P_\infty} - C_{V_\infty} = (\gamma_\infty - 1)C_{V_\infty},$$

其中

$$\gamma_\infty = \frac{C_{P_\infty}}{C_{V_\infty}},$$

则

$$c^2 = \frac{\gamma_\infty RT}{M}\left[1 + \frac{2B}{V} + \frac{3C}{V^2} + \frac{4D}{V^3} + \cdots\right]\frac{1 + \dfrac{\gamma_\infty - 1}{\gamma_\infty}\dfrac{C_P - C_{P_\infty}}{k}}{1 + (\gamma_\infty - 1)\dfrac{C_V - C_{P_\infty}}{k}},$$

此处 M 是气体的分子量，R 是气体常数。将（8.94）及（8.99）式代入，我們得到

$$c^2 = \frac{\gamma_\infty RT}{M}\left\{1 + \frac{1}{V}\left[2B + 2(\gamma_\infty - 1)T\frac{dB}{dT} + \frac{(\gamma_\infty - 1)^2}{\gamma_\infty}T^2\frac{d^2B}{dT^2}\right] + \cdots\right\}. \quad (8.100)$$

如果我們知道了气体的維里系数，则其各个热力学量可以利用上述公式直接計算出来。

第九章　液体和稠密气体

很久以来，习惯于把液体分成两类，叫作正常液体和締合液体，但是这样的划分当然不能硬性規定．原来分类是純經驗的，对于大多数液体，特别是有机液体，曾經注意到它們有很多物理性質，如蒸汽压、表面张力、粘滯度等，至少粗糙地服从某些經驗定律[其中我們可以指出特罗頓（Trouton）定律]；这些液体被命名为正常液体．但是发现，很多液体的性质不适合这些經驗規律，这些液体被命名为締合液体；因为人們相信，这些經驗規律的偏差是由于蒸汽中存在的分子会在液体中締合成更大的分子．特别要注意，大多数含羥基与氨基的物质形成属于締合类的液体．随着数据的积累，不久我們就可以根据分子化学結构的知識来預言它形成正常液体还是締合液体．我們对液体的結构知識，虽然仍是很貧乏，但是近年来，由于X射綫分析的应用，以及光学和电学性质的研究，已有很大的进展．現在我們能够从液体的分子結构出发，給出一个很令人滿意的正常液体的定义：如果在液体中每一个分子的內部自由度不受最近分子的干扰，这液体就是正常的．这种液体可以当作这样一种系集来处理，即它的配分函数是分子平移运动的配分函数和每一单个分子內部自由度的配分函数的乘积，后者与气态分子的很相似．另一方面，在締合液体中，原来的气态分子吸引得如此紧密，以致于轉动自由度或某些振动自由度受到很大的影响；某些轉动可以被"冻結"，甚而至于不同分子的原子之間束縛得如此紧密，以致可以說形成了新的化学鍵．

就正常液体而言，其結构的現代观点还是和最初用术語"正常"时的观点相一致的；但是旧观点認为締合液体是由双分子或三(倍)分子組成，分子本身正常地行动，这样一种概念是过于簡单了．締合液体和正常液体的区别可以有数种不同的方式，其中两个或多个气态分子在液体中締合成較大分子的方式决不是最重要的．貝納尔（Bernal）曾經探討过这些不同的方式，下面我們将簡述他的結論．

在純几何的基础上，我們可以認为締合液体的产生是由于液体分子不論何时都受到力的作用而使之相互接触的緣故．这些力在空間中具有一定方向，而且是局限于分子的确定部位上．只存在不定向和不定域的范德华力和金属力的液体是不会有締合的．締合的类型依賴于每一分子所能形成的有效鍵数．如果这个数为1，締合就是含双分子复合物的簡单型，如大多数一羥醇．如果有2个有效鍵时，締合可能是

閉环的，如氫氟酸；也可能是开鏈的．两种类型的液体在特性上是很不相同的：形成环的液体表現得象一个高分子量的正常液体；形成鏈的液体表現出高度粘滞性．可能是液体及晶体的聚集体．当温度升高时，可能引起从环到鏈的轉化；如液态硫，其粘滞度随加热而增加，就属于这一类轉化．若有效鍵数为 3 或更多，締合就扩展到全部液体；这类例子中水是最典型的．这种締合液体，其中单个分子和液体的全部質量間沒有中介聚集体，如此的液体将有异常的热膨胀、高粘滞性和低的表面张力．它很容易过冷，并迅速地形成玻璃状．通常的所謂締合液体，大部分属于这一类．决定液体特性的是有效鍵数，而非可能有的鍵数．热运动可以使有效鍵数減少，因此也降低了締合度；压力亦如此，而当近临界温度时，所有的液体都可能不締合；这說明了通常締合液体表現出的热容量和热膨胀的异常行为．

存在于締合液体中的鍵的本性逐漸地变得清楚了．对于常温下的液体物質而言是氫鍵占优势．高熔点物質是共价鍵占优势，如液态硫中的 S—S，或者是熔化了的硅酸盐中的 Si—O—Si．除了由于氫所引起的偶极矩之外，偶极矩通常并不会引起締合，因为它們并不固定在分子表面的某一点上．

关于締合液体中氫的作用，对于水曾有过詳細的研究，对于酸和醇就研究得較差．在水中，羥基鍵的有效数目可由 X 射綫衍射和喇曼光譜测定，結果表明，其最大的可能数目为 4，这只能出現于冰里面．当水从 0 → 100℃，这数目由 3 变到 2．所有的醇类以及某些酸，由喇曼光譜証实，具有羥基鍵或氫鍵．

締合液体的研究目前只是刚刚开始．虽然我們能够构成一个一般的图画，但这只是对少数用現代方法所考虑过的締合液体而言，至今我們还沒有关于締合液体异常性質的一般理論．仅仅对正常液体（不締合的）才可能以定量方式或至少以半定量方式来应用統計力学．因此本章涉及的几乎完全是正常液体．

甚至当我們把締合情形除外，应用統計力学于液体也要比应用于稀薄气体或晶体困难得多．在稀薄气体中有着几乎完全混乱的位形，而在晶体中排列則几乎是完全有序的；在液体中分子的排列和上面两种情况都不相仿，而正是这种事实使得我們难于找到一个合用的模型．这方面仅仅在近一时期才取得一些进展．

直到近年来，所有討論液体結构的位形的尝試都是基于范德华的說法，这种說法是把液体作为一个高度压縮的气体来看的．从形式上說，这是正确的，并且这两种物态之間沒有絕对的不連續．但是在实际上却存在着重要的区别，这可以說明如下：可以回忆，非理想气体的范德华处理，在理想气体方程中引入的两个校正之一是总体积 V 被有效自由体积 $V-Nb$ 置換．对于非理想气体，实际上每一个成功的理論，都包

括了 $Nb \ll V$ 的假定．这意味着自由体积和总体积沒有很大的不同，而气体只是稍微不理想．在液体中，我們現在有相反的条件 $V - Nb \ll V$；即使在临界点，$V - Nb \cong \frac{1}{2}V$．因此，最簡单合用的液体模型是堆积得不太紧亦不太松的球．至少对具有对称性分子的液体來說，这件事已由 X 射綫分析証实．因此我們得出結論：与其說液体和气体相似，还不如說它更和晶体相似．要采用似乎最合理的液体結构，可以方便地把它看作准晶体．我們知道晶体中每一分子周圍有着确定不变的最近邻数（配位数），但这数目在液体中是不确定的．然而当液体温度远低于临界温度时，最近邻数还是有一相当确定的平均值，并且即使在平均值上下有涨落，但这一涨落是不大的．平均地說，每一分子和它的最近邻居間的几何关系是和晶体相似的．說得更确切一些，这些涨落并不严重干扰最近邻居間几何关系的規律性；当然，对液体中的一部分中心点來說，这些干扰会产生較大的影响，但这样的中心为数不多，不足以改变整体的性质．但是在最近邻居間的位形中的涨落或者偶然的无規律性，通常足以完全破坏远邻分子的位形之間的任何規律性．但也有例外情形，例如非常长的分子，所构成的是各向异性的液体（有时叫做液态晶体）．

9.1. 气体或液体的自由能

在前一章中，我們指出过，由 N 个質量为 m 的分子組成一个限制在体积 V 中的系集，自由能是

$$F = -NkT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} - NkT \ln j(T) - kT \ln \Omega(T), \tag{9.1}$$

其中 $j(T)$ 表示所有內部自由度（包括轉动，振动，电子和核自旋）的配分函数，而 $\Omega(T)$ 定义为

$$\Omega(T) = \frac{1}{N!}\int \cdots \int e^{-W/kT}(d\omega)^N, \tag{9.2}$$

这里 W 表示系集的位形势能（略去分子的內能）．取分子分开无穷远时的势能为零，而 $(d\omega)^N$ 表示 N 个体积单元的乘积，N 个分子的中心处在这些体积单元中．这个重积分历經整个对分子可及的位形空間，因子 $N!$ 是为了除去物理上不能区分的位形的重复計算．我們記得，对理想气体來說，当所有 N 个分子在指定的可及体积 V 內部时，$W = 0$，而当任一个分子或多个分子在这体积外时，$W = \infty$．在这些条件下，公式(9.2)化成合用于理想气体的形式

$$\Omega(T) = \frac{V^N}{N!}. \tag{9.3}$$

在前一章中，我們曾經看到如何对小的 N/V 值計算 $\Omega(T)$. 結果最后的冪級数自然地給出維里系数形式的状态方程. 当密度增加时，需要冪級数中愈来愈多的項. 因此，虽然方法是正确的，然而却是很費力的，为了受高压气体或液体，这在目前还不一定是实际有效的研究方法. 有另外一种完全不同的、近似的方法来計算 $\Omega(T)$，它是由林納德-琼斯和德文沙 (Devonshire) 成功地发展起来的，在本章中我們将对此方法作詳細的描述. 在此以前，我們应当考虑(9.1)的适用条件，它与研究如何去找 $\Omega(T)$ 的合用的近似式无关.

(9.1) 生效的第一个条件是将系集的运动分成貢献 $j(T)$ 的内部运动和各个分子間的相对平移运动. 第二个条件是分子的平动自由度应当是經典的，所以需要这一条件，是因为这样才可能使能量分为动能和势能两部分；于是在平动自由度对 F 的貢献中，$-kT\ln\Omega(T)$ 項可以从(9.1)的第一項中分离出来. (9.1) 生效的第三个条件是全部体积 V 对系集的每一个分子是可及的，当然 W 中包含的重迭能量大到可以阻止两个分子重迭的情形除外. 通常所有这些条件至少为受高压的气体甚至为正常液体所近似滿足，氫和氦是例外的，因为它們的平动自由度在低温时不是經典的. 因此我們可以認为公式(9.1)一般地适用于正常液体(除了氫和氦)，如对气体一样. 根据这一观点，在正常液体，受高压气体和稀薄气体之間的区别完全是由于 $\Omega(T)$ 的不同. 当我們討論林納德-琼斯和德文沙用来計算受压气体和液体的 $\Omega(T)$ 的近似法时，这一点就变得更清楚了.

9.2. 液体的几个粗糙模型

在描述 $\Omega(T)$ 定量計算的更为成功的嘗試前，首先考虑几个簡单的模型是有益的. 虽然这些模型比較粗糙，但也能对液体和受高压气体的性质，給出定性的、甚至是半定量的有用結果.

我們回忆前一章中直径为 D 的刚球分子模型，在分子之間是沒有吸引力的. 这一模型对稍微不理想的气体給出下列公式:

$$\Omega(T)=\frac{V^N}{N!}\left(1-\frac{Nb}{V}\right)^N, \tag{9.4}$$

其中 $b=\frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}D^3$ 等于作为刚球的分子体积的四倍. 我們可以把 (9.4) 用下列等价形式表示出来:

$$\Omega(T)=e^N(\mathsf{V}-b)^N, \tag{9.5}$$

其中 $\mathsf{V}=V/N$，也就是每个分子的体积. 我們可以粗糙地認为 $(\mathsf{V}-b)$ 是单个分

子的体积，或每个分子的自由体积. 带有这样的 b 值的公式(9.4)和(9.5)，只有在与理想性有小偏差时才能推导出来. 然而，对于这一个没有吸引力的刚球模型，(9.5)将在任何压缩度的情况下形式上依旧是正确的，只要我們認为 b 不再是常数，而是 V 的函数. 于是我們对于假定的模型在任何压缩度时有

$$\Omega(T) = e^N\{v(V)\}^N. \tag{9.6}$$

其中 $v(V)$ 表示每个分子的自由容积.

上面所考虑的模型只有很小的实际意义，因为它沒有計算分子間的吸引力. 古根汉用了一个粗略的然而却是有用的近似，这是在(9.2)中将 W 用它对所有可及位形的平均值来代替. 因为对于一給定的物理状态的液体样品，这一数值显然是和同一样品的分子数成正比，并且是負的，我們把它表示为 $-N\chi$. 这一近似是把每一分子想象是在一均匀势場 $-\chi$ 中作自由移动的，χ 对給定的分子和它的邻居的所有相对位形都是平滑的数值. 因为假定了吸引力是短程的，只有最近邻居对 $-\chi$ 有显著貢献，于是可以用离开一給定分子在規定距离内的最近邻居的平均数来决定 χ. 換言之，主要由单位体积内的分子数，或者是它的倒数 $V/N = V$ 所决定. 因此我們可以近似地認为 χ 和 v 一样，只是 V 的函数. 这一模型給出下列公式：

$$\Omega(T) = e^N\{v(V)\}^N e^{N\chi(V)/kT} = \{ev(V)e^{\chi(V)/kT}\}^N. \tag{9.7}$$

为了方便起見，就命名这一模型为**平均势模型**.

这一模型的缺点在于沒有考虑到一个分子在它的平均位置左右移动时相互作用能量的改变，用了液体的准晶体結构，我們能对平均势模型作出显著改进. 我們假定在准晶体液体中有 N 个最小势能 $-\chi_0(V)$ 的位置，并且每一分子在場中最小势能的位置附近移动. 这場和一頻率 ν 的各向同性的三維諧振子相对应，χ_0 和 ν 都可認为系由 V 确定. 若 r 表示离开最小势能位置的距离，在这一点分子有势能 $-\chi_0 + \frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2r^2$. 这使 $\Omega(T)$ 有更好的近似式，

$$\begin{aligned}\Omega(T) &= e^{N(\chi_0+kT)/kT}\left[\int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2r^2/kT}4\pi r^2\,dr\right]^N = \\ &= e^{N(\chi_0+kT)/kT}\left[4\pi\left\{\frac{kT}{2\pi m\nu^2}\right\}^{3/2}\int_0^\infty e^{-\xi^2}\xi^2\,d\xi\right]^N = \\ &= \left\{e^{(\chi_0+kT)/kT}\left(\frac{kT}{2\pi m\nu^2}\right)^{3/2}\right\}^N. \end{aligned} \tag{9.8}$$

上面所討論的模型主要是米埃所提出的. 我們簡称为**諧振子模型**.

現在我們能够将公式(9.7)或(9.8)代入(9.1)中而得到自由能的表示式. 因此用

(9.7)，我們对平均势模型得到

$$\frac{F}{N}=-\chi(V)-kT\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}v(V)}{h^3}-kT-kT\ln j(T),\qquad(9.9)$$

而用(9.8)，对諧振子模型得到

$$\frac{F}{N}=-\chi_0(V)-3kT\ln\frac{kT}{h\nu(V)}-kT-kT\ln j(T).\qquad(9.10)$$

公式(9.9)以及(9.10)和它們各自不同的模型框对应，并且两者都是粗略的近似．这两个模型是不能相混的．对于任何給定的 T 和 V 值，使 χ 等于 χ_0 并指定 v 的値为

$$v=\left\{\frac{kT}{2\pi m\nu^2}\right\}^{3/2},\qquad(9.11)$$

則两个公式可以互相一致，但是如果假定 v 与 ν 仅是 V 的函数，則它們不能在一段溫度范围内是完全一致的．当我們采用諧振子模型时，通过公式(9.11)能給出一个有效的自由体积．相反地，当我們用平均势模型时，我們能够定义一个有效的頻率 ν，

$$\nu=\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}v^{-\frac{1}{3}},\qquad(9.12)$$

所以这个 ν 等于一个分子在一立方体积 v 的两个相对面間往复运动时的頻率，如果它在这一方向的动能是 $\frac{1}{2}m(2kT/\pi m)=kT/\pi$．現在我們將討論与公式(9.9)和(9.10)相关的液体的某些性质．

9.3. 液体和气体以及液体和固体的关系

在前一节討論中的几个模型，虽然是粗糙的，但是我們可以用它来搞清楚液体和气体的关系，也可以用它来搞清楚液体和晶体之間的关系．与气体的关系可以从平均势模型最清楚地看到：当稀度增加时，$\chi(V)$ 減少而 $v(V)$ 增加．在 V 增加至极限时，我們有 $\chi(V)\to 0$ 和 $v(V)\to V$，以致于公式(9.9)变得和理想气体公式相一致．这清楚地表示了气态和液态之間的連續性．

作液态和晶态之間的比較时，用諧振子公式(9.10)最恰当．为了比較起来方便，可以对晶体使用一种和液体所用的模型一样粗糙的近似就够了．因此，我們用爱因斯坦近似，按照它所有的简正振型有同一頻率 ν．这意味着晶体中每一分子在平衡位置附近振动和其他分子无关．这恰恰是我們在液体諧振子模型中作过的同一近似．根据这一近似，固体自由能是

$$\frac{F}{N} = -\chi_0 + 3kT \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) - kT \ln j(T). \tag{9.13}$$

在足够高的温度，$kT \gg h\nu$，振动可以經典化，而(9.13)取极限形式，

$$\frac{F}{N} = -\chi_0 - 3kT \ln \frac{kT}{h\nu} - kT \ln j(T). \tag{9.14}$$

当我們比較这一公式和有关液体的与它很相似的公式(9.10)时，我們注意到，除了液体和固体有不同的 χ_0 和 ν 之外，在液体的自由能中多了一个附加項 $-kT$. 在分子熵中对应的附加項正是 k. 这意味着在給定 χ_0 和 ν 时，液体較晶体的秩序性差. 这在物理意义上是正确的，是液体和晶体之間一項重要区别. 当我們用平均势模型代替諧振子模型时出现同样的不連續性. 为了証明这一点，我們現在把全部液体作为单个体系来处理，于是整个液体的配分函数是 $\{f(T)\}^N/N!$，其中 $f(T)$ 表示单个分子的配分函数，用 $N!$ 除是为了要消除物理上不能区别状态的重复. 但是每一分子能够在液体中的任何地点运动，只要它不和另一分子重迭，因而有一个有效自由体积 $(V - Nb)$ 或 Nv，因此整个液体的配分函数将包含因子 $(Nv)^N/N!$ 或 $(ev)^N$. 另一方面，在晶体中每一分子有它自己的平衡位置，而且分子是一些定域体系，因此整个晶体的配分函数簡单地为 $\{f(T)\}^N$，其中 $f(T)$ 是单个分子的配分函数. 現在单个分子的配分函数中仅含一个体积因子 v，因为分子是被迫留在一个固定的平衡位置附近. 因此整个晶体的配分函数包含因子 v^N，而在液体中有因子 $(ev)^N$. 这使得在液体的熵中附加了一項 $k \ln e = k$，这和上面所看到的数值是相符合的.

9.4. 对粗糙模型的热力学函数推导

根据自由能公式(9.9)和(9.10)，我們能够按照所假定的模型，推导液体的所有其他热力学函数. 讓我們首先用平均势模型. 对压力 P 我們得到

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{1}{N}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{\partial \chi}{\partial V} + kT\frac{\partial \ln v}{\partial V}. \tag{9.15}$$

这在形式上是正确的，但是在不知道 χ 和 v 对 V 的依賴关系时不能定量地应用. 对于常压以及温度远低于临界温度时，液体的性质，譬如象体积，随压力的改变是不灵敏的，并且在很多場合下可以考虑压力为零. 于是我們有 $\frac{\partial \chi}{\partial V}$ 和 $\frac{\partial v}{\partial V}$ 的关系：

$$\frac{\partial \chi}{\partial V} + kT\frac{\partial \ln v}{\partial V} \cong 0. \tag{9.16}$$

分子的自由能 F 为

$$F = \frac{F}{N} = -\chi - kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} v(V)}{h^3} - kT - kT \ln j(T),$$

化学势 μ 为

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial NF}{\partial N}\right)_{V,T} = F + N\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{V}{N}\right)_{V,T} = F + PV$$

或

$$\mu = -\chi - kT\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}v(V)}{h^3} - kT - kT\ln j(T) + PV, \quad (9.17)$$

分子能量 E 为

$$E = -T^2\left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_{V,N} = -\chi + \frac{3}{2}kT + E^{\text{int}}, \quad (9.18)$$

其中 E^{int} 表示分子内部自由度的貢献. 分子热焓 H 为

$$H = E + PV = -\chi + \frac{3}{2}kT + E^{\text{int}} + PV. \quad (9.19)$$

对于諧振子模型有相似的公式:

$$P = \frac{\partial\chi_0}{\partial V} - 3kT\frac{\partial\ln v}{\partial V} \cong 0, \quad (9.20)$$

$$F = -\chi_0 - 3kT\ln\frac{kT}{h\nu} - kT - kT\ln j(T), \quad (9.21)$$

$$\mu = -\chi_0 - 3kT\ln\frac{kT}{h\nu} - kT - kT\ln j(T) + PV, \quad (9.22)$$

$$E = -\chi_0 + 3kT + E^{\text{int}}, \quad (9.23)$$

$$H = -\chi_0 + 3kT + E^{\text{int}} + PV. \quad (9.24)$$

在常压时所有公式中的 PV 项可以忽略.

因为我們借以推导公式的两种模型都很粗糙, 我們不能希望它們給出高度准确的結果. 与实驗半定量比較,两者都是有用的, 而且在任何特殊的問題中, 我們可以选用其中一个以求計算是最为簡单的. 通常討論涉及到液体和某一气体相关的性質时,用平均势模型是方便的, 在討論液体和固体相关的性質时, 用諧振子模型更方便些.

9.5. 熔点的基本热力学理论

若我們用諧振子模型,按照(9.22),我們有常压时的化学势

$$\mu^L = -\chi_0^L - 3kT\ln\frac{kT}{h\nu^L} - kT - kT\ln j(T) + PV^L, \quad (9.25)$$

其中我們用符号 L 表示液相. 按照爱因斯坦的近似,对晶体类似的公式是

$$\mu^K = -\chi_0^K - 3kT\ln\frac{kT}{h\nu^K} - kT\ln j(T) + PV^K, \quad (9.26)$$

其中符号 K 表示晶相。我們可以假定，在有序的固体位形中比在无序的液体位形中系集要有較少的势能，并且由于它的有序性和刚性，所有的固有頻率 ν^K 大于 ν^L。于是因为 $\chi_0^L < \chi_0^K$，$\nu^L < \nu^K$，对于小的 T 值我們有 $\mu^K < \mu^L$，但对足够大的 T 值有 $\mu^L > \mu^K$。在某一温度时，我們有 $\mu^L = \mu^K$。这就确定了熔点。如果我們假定在熔点时，液体和晶体的内部自由度間沒有不連續性，如此 $j^L(T) = j^K(T)$，于是如果我們忽略了很小的項 $P(V^L - V^K)/kT_m$，熔点 T_m 为

$$\frac{\chi_0^K - \chi_0^L}{kT_m} = 3\ln\frac{\nu^K}{\nu^L} + 1. \tag{9.27}$$

对液体的分子热焓用公式(9.24)，并且对晶体用相应的公式，再假定分子内部自由度沒有不連續性，我們得到分子熔化热 Λ_m 为

$$\Lambda_m = H^L - H^K = \chi_0^K - \chi_0^L. \tag{9.28}$$

将(9.28)代入(9.27)，我們得到熔化熵 $\dfrac{\Lambda_m}{T_m}$ 为

$$\frac{\Lambda_m}{T_m} = 3k\ln\frac{\nu^K}{\nu^L} + k. \tag{9.29}$$

因为 ν^K 大于 ν^L，但通常和 ν^L 沒有很大差別，由(9.29)我們可以預期分子的熔化熵将大于 k，但并不大很多。表 9.1 罗列了有关各种金属的实驗数据，按照理論，Λ_m/kT_m

表 9.1.　各种金属的熔化热与熔化熵

金　　属	$\mathbf{N}\Lambda_m$ (卡/克分子)	T_m (°K)	$\dfrac{\Lambda_m}{kT_m} = \dfrac{\mathbf{N}\Lambda_m}{RT_m}$	$\dfrac{T_m}{\Theta_D}$
Li	830	459	0.90	0.9
Na	630	370	0.85	1.85
K	570	335	0.85	2.65
Rb	520	311	0.85	3.65
Cs	500	299	1.7	4.4
Cu	2750	1356	1.0	8.9
Ag	2630	1233	1.1	5.7
Au	3180	1336	1.2	7.7
Zn	1700	692	1.2	2.9
Cd	1500	594	1.25	3.5
Hg	560	234	1.2	2.4
Al	1910	933	1.0	2.3
Ga	1320	303	2.2	—
Tl	1470	580	1.3	6.0
Pb	1120	590	0.95	6.6
Sb	4660	903	2.6	—
Bi	2600	544	2.4	—

值应稍大于 1，在表的第四行中给出实验值．公式通常所依赖的假定之一是：振动是經典化的，也就是說，熔点温度 T_m 大于特性温度 $\Theta_D = h\nu_D/k$．已知晶相的 T_m/Θ_D 值在最末一行給出．可以看出，对于 Li 和 Na，条件 $T_m/\Theta_D \gg 1$ 很难滿足，而 Sb、Bi，它們在固相和液相中有很不同的分子結构或电子結构，除了这四个特殊情况外，其余的十三个中有八个，其 Λ_m/kT_m 在 0.85—2.0 間．对于这样一种粗糙的理論，这种符合程度可以認为是令人滿意的．

莫脫和伽耐(Gurney)曾指出，在 $\{\Omega(T)\}^{1/N}$ 中保留額外因子 e，如我們曾經在这里随着欧令 (Eyring) 所作的那样，这仅是一种粗略的近似．真正的因子不是一个常数，而是当液体温度降落时，它降至 e 値以下，并且在接近凝固点时(这是我們比較时所采用的温度)，这因子将降低到更近于 1 的一个数值而不是 e．于是 (9.29) 中的項 k 变成比 k 小的一个数，而依賴于 ν^K/ν^L 的項变得重要了．莫脫[1] 曾經对(9.29)作了一个有趣的研究，对金属在接近凝固点时略去項 k，按照标准的金属电子导电理論，将熔化时电导的变化与 ν^K/ν^L 联系起来．这一相关性使 ν^K/ν^L 可以从电导观察値推得，因此 Λ_m 可由电导率計算并和直接观察到的熔化热比較．这一把电导和熔化热联系起来的計算是十分成功的．

9.6. 沸点的基本热力学理論——特罗頓定律

蒸汽和液体間的平衡条件是

$$\mu^G = \mu^L, \tag{9.30}$$

其中符号 G，L 各表示气相和液相．对于 μ^G，当 p 看作蒸汽的部分压力时，我們有

$$\mu^G = kT \ln p - kT \ln \frac{(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2}}{h^3} - kT \ln j^G(T). \tag{9.31}$$

同时 μ^L 由(9.17)給出．把(9.17)，(9.31)代入(9.30)，并假定内部自由度的配分函数在两相中相等，我們得到

$$\ln p = -\frac{\chi}{kT} + \ln \frac{kT}{cv} + \frac{PV^L}{kT}$$

或

$$p = \frac{kT}{v} e^{-(\chi + kT)/kT} e^{PV^L/kT}, \tag{9.32}$$

按照(9.19)，液体中分子热焓

$$H^L = -\chi + \frac{3}{2} kT + E^{\mathrm{int}} + PV^L, \tag{9.33}$$

---

[1] Mott, *Proc. Roy. Soc.* (A), **146** (1934), 465.

而在气体中为

$$H^G = -T^2\left(\frac{\partial(\mu^G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{2}kT + E^{\text{int}}, \tag{9.34}$$

如果我們假定两相中分子内部自由度的貢献 E^{int} 相等，因此得到分子蒸发热 A_e 为

$$A_e = H^G - H^L = \chi + kT - PV^L. \tag{9.35}$$

利用(9.35)，我們可以把(9.32)写成

$$p = \frac{kT}{v} e^{-A_e/kT}. \tag{9.36}$$

在常压时，PV^L 和 kT 相比可以忽略，准确度并不因此而減少．但是某些时候，这一忽略会在微分时表現出矛盾，因此更妥当的作法是，保留这些虽然很小的項直到最后一步为止．

几乎所有液体的蒸汽压在很大温度范围（包括沸点在内）内可以用一經驗公式准确地表示出来：

$$p = ae^{-A_e/kT}, \tag{9.37}$$

其中 a 近乎一个常数，并且对很多非极性分子的液体，a 值相差不大．对这些液体应用 a 的平均值，我們有經驗公式：

$$p \cong 2 \times 10^7 e^{-A_e/kT}\ \text{毫米汞柱} \cong 2.7 \times 10^4 e^{-A_e/kT}\ \text{大气压}. \tag{9.38}$$

通常这公式当因子在 $\frac{1}{2}$—2 間变化时是正确的．按照(9.38)，在大气压时，沸点 T_b 滿足关系式

$$\frac{A_e}{kT_b} = \ln(2.7 \times 10^4) = 10. \tag{9.39}$$

这也可以表示为 $\mathbf{N}A_e/T_b = 10\mathbf{N}k = 10R = 20$ 卡/度·克分子．这一經驗关系就是有名的特罗顿定律，从表 9.2 中的数据可以看出它的精确性．我們必須把氫和氦除外，因为这样輕的分子不能用經典方法来处理；此外，还要把含羥基和氨基的化合物除外，这是由于它們可能有締合形式．特罗顿定律只能对正常液体应用．但是甚至对正常液体，与特罗頓定律的偏差也是肯定的并且是有系統的．一般說来，A_e/kT_b 随 A_e 直綫上升．現在还沒有給出这一定律的可信服的理論解释．尽管有这些系統的偏差，特罗頓定律还是有用的粗略近似．

如果現在我們把在沸点的經驗公式(9.38)和理論公式(9.36)比較，我們得到

$$\mathbf{N}v = \frac{\mathbf{N}kT_b}{2.7 \times 10^4\ \text{大气压}} = \frac{RT_b}{2.7 \times 10^4\ \text{大气压}}. \tag{9.40}$$

表 9.2. 正常沸点时液体的蒸发热和蒸发熵

物　　质	T_b(°K)	$\mathbf{N}\Lambda_e$ (千卡/克分子)	$\mathbf{N}\Lambda_e/T_b$ (卡/度·克分子)
氖	27.2	0.415	15.3
氮	77.5	1.36	17.6
氬	87.5	1.50	17.2
氧	90.6	1.66	18.3
乙醚	307	6.47	21.1
二硫化碳	319	6.49	20.4
氯仿	334	6.97	20.8
四氯化碳	350	7.14	20.4
苯	353	7.35	20.8
水楊酸甲酯	491	11.00	22.2
有机化合物(不締合)	—	—	20—23
氦	4.29	0.022	5.1
氫	20.4	0.214	10.5
甲醇	337.7	8.38	24.8
甲酸	373.6	5.54	14.8

为了得到 v 的数量級,讓我們令 $T_b=334$(它是氯仿的沸点). 在这一温度下, $RT_b=2.7\times10^4$ 大气压·厘米³/克分子. 将此数值代入(9.40),我們得到 $\mathbf{N}v\sim1$ 厘米³. 氯仿($CHCl_3$)的密度是 1.49,分子量是 119.39,因此液体的克分子体积是 80.2 厘米³. 在另一方面,由前章中的表 8.1,氯仿的分子間平衡距离 r^* 是 $\sqrt[6]{2}\times5.430$ 埃,因此如果我們認为分子是一个个相互接触的圓球,那么它們本身所占的体积是 $\mathbf{N}\frac{\pi}{6}r^{*3}=71.3$ 厘米³. 这表示分子自由体积的数量級是每一分子占有的体积和分子本身占有的体积之差. 因此,在液体分子的自由运动主要是被限制在它的最近邻居間的运动,液体分子好象是被禁錮在它的邻居中間的. 当然我們要認識到实际上液体是不会有这种永恒的結构,液体中分子的邻居是常常改变的. 而在固体中,邻居是固定的. 这是液体和固体之間的一个很重要差别.

9.7. 分子間势能和对比状态方程

在曾經考虑过的液体的两种模型中,一个模型中的常数是 χ, $\dot{v}$,另一个中的是 χ_0, v. 两种情形下的常数都当作可調参数来处理. 这两种模型都是一个更普遍模型的簡单情形,在普遍模型中,每一分子都能在一个确定力場中的可用体积内各处运动,这力場是由分子和它的邻居間的相互作用能所决定的. 在这方面,林納德-琼斯

和德文沙[1]作了很重要的推进，他們参照从适合稀度非理想气体的性质中找到的分子的相互作用能的經驗表达式，用相类似的模型去計算液体或稠密气体的平衡性质．令人滿意地发现，相互作用能 $\epsilon(r)$ 可以选择得很恰当，一方面能够給出相当精确的温度和稀度非理想气体的維里系数 B 的关系，另一方面能够給出临界温度、沸点和蒸发热的正确的計算値．我們将要詳細地叙述林納德-琼斯和德文沙采用的方法．

在我們进行这一理論的詳細討論之前，让我們根据相互作用系由林納德-琼斯势能描述这一假定推出某些普遍結論，

$$\epsilon(r)=4\epsilon^*\left[\left(\frac{D}{r}\right)^6-\left(\frac{D}{r}\right)^{12}\right]=\epsilon^*\left[2\left(\frac{r^*}{r}\right)^6-\left(\frac{r^*}{r}\right)^{12}\right], \tag{9.41}$$

在(9.41)中，ϵ^* 和 D 或 r^* 各为能量和长度的量綱．因此我們能够定义一个无量綱的单个分子体积 V^* 为

$$V^*=V/D^3=V/ND^3, \tag{9.42}$$

无量綱温度显然为

$$T^*=kT/(-\epsilon^*)=\frac{T}{\Theta_l}, \tag{9.43}$$

无量綱压力为

$$P^*=PD^3/(-\epsilon^*). \tag{9.44}$$

如果不需要考虑量子效应，所有与物质平衡态有关的量都已引入．于是对物质三态的状态方程是

$$P^*=P^*(V^*,T^*). \tag{9.45}$$

如果量子效应要計算，則必須引入包含分子质量 m 的新参数 Λ^*：

$$\Lambda^*=\frac{h}{D(-m\epsilon^*)^{1/2}}. \tag{9.46}$$

状态方程变为

$$P^*=P^*(V^*,T^*;\Lambda^*). \tag{9.47}$$

对很多物质，由于 m 相对地很大，因此 Λ^* 很小．于是在所有温度除了很低接近絕对零度时，量子效应是可以忽略，而(9.45)是适用的．

(9.45)是对比状态方程，它清楚地指出，只要当热力学变数化为适当的单位时，它們的相互关系是普遍适用的，完全与物质无关．实际上，这适当的单位可以是任意一組压力、体积、温度，只要当我們把这組压力、体积、温度用方程(9.42)—(9.44)化成

1) Lennard-Jones and Devonshire, *Proc. Roy. Soc.* (A), **163** (1937), 53; **165** (1938), 1.

"分子单位"时,它們变作一組常数就行．例如,临界点的压力、体积和温度就是这样的一組．实际上对比态定律作为經驗定律而写成公式,并沒有進一步的理由．因此我們从分子間作用定律来討論它,就是这一經驗規律的物理解释．

根据我們的观点,(9.45)在(9.41)适用时就生效．林納德-瓊斯的相互作用定律,如在前章中解释过的,仅仅是一个有用的近似．对于惰性气体,它更近乎事实．但对于氦和低温下的氖,由于原子量太小不能忽略量子效应．临界点和三相点的对比量

表 9.3．惰性气体的三相点和临界点

物質	ND^3 (厘米³/克分子)	$-N\epsilon^*$ (卡/克分子)	$-\epsilon^*/k$ (°K)	$-\epsilon^*/D^3$ (大气压)	T^*_{tr}	$P^*_{tr}\times10^3$	V^*_{tr}	T^*_{cr}	P^*_{cr}	V^*_{cr}
Ne	12.51	70.74	35.60	233.6	0.690	1.882	1.292	1.247	0.1150	3.333
A	23.79	238.0	119.8	413.2	0.699	1.546	1.182	1.258	0.1162	3.164
Kr	29.35	330.1	166.1	464.4	0.698	1.556	1.161	(1.26)	0.1167	3.165
Xe	36.74	456.6	229.8	513.2	0.702	1.570	1.162	(1.26)	0.1154	3.09[illegible]
平均					0.70	1.56	1.16	1.26	0.117	3.16

表示在表 9.3 中．我們看到,对这些气体完全适用(9.45)．按照古根汉[1],可以粗略地将物质分成下列几类,一般地講,任何一类物质遵守这对比态定律較前一类物質差,而較以下一类物質要好些．

1) 重惰性元素, A, Kr, Xe.

2) 輕惰性元素, Ne, He.

3) 非极性或近于非极性的双原子分子,如 N_2, O_2, CO.

4) 輕的非极性双原子分子,如 H_2.

5) 高度对称的非极性和稍微极化的分子,如 CH_4.

6) 較不对称的非极性和稍微极化的分子,如 CO_2.

7) 高度对称,非极性但极化的分子,如 CCl_4.

8) 較不对称,非极性但极化的分子,如 CS_2.

9) 弱极性的小分子,如 COS, $CHCl_3$.

10) 极性稍強的分子如,酯,酮.

11) 強极性分子,如氮化合物.

12) 形成氫鍵的分子,如 H_2O.

13) 起化学反应的分子,如 NO_2.

---

1) Guggenheim. "Thermodynamics", North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1950, p. 139.

从林納德-琼斯势对这些分子的适用程度，我們也可以預料到上列的分类：現在我們把密堆积分子間的相互作用認为和前一章中稀薄气体情形下的相互作用是相同的，只不过現在分子的形状和偶极矩比我們只考慮在稀薄气体的情形下确实要重要得多，所以在上表中，列在愈后面的分子，就愈难用林納德-琼斯势去描写分子間的相互作用。

当然，对一羣分子，分子間的有效势可用长度和能量来表征，不一定要用林納德-琼斯势，因此，在这羣分子中，对比态定律仍然是对的，然而象(9.45)的狀态方程是和重惰性气体的对比物态方程不同的。这实际上是表 9.4 所示的情形。表中考虑了一

表 9.4.

物　　質	分子式	T_{cr}(°K)	P_{cr}(大气压)	NV_{cr}(厘米³)	$(kT/PV)_{cr}$
乙醚	$C_4H_{10}O$	467.0	35.6	281.9	3.814
苯	C_6H_6	561.7	47.89	256.2	3.755
溴苯	C_6H_5Br	670.2	44.64	323.4	3.813
氯苯	C_6H_5Cl	632.4	44.62	307.9	3.776
甲酸乙酯	$C_3H_6O_2$	508.5	46.76	229.0	3.895
乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$	523.3	38.00	286.0	3.885
正戊烷	C_5H_{12}	470.4	33.04	310.9	3.762
异戊烷	C_5H_{12}	461.0	32.92	307.3	3.734
辛烷	C_8H_{18}	569.4	24.65	490.9	3.864
庚烷	C_7H_{16}	539.4	26.88	537.8	3.945
己烷	C_6H_{14}	507.4	29.62	366.9	3.830
四氯化碳	CCl_4	556.3	44.98	275.9	3.677
四氯化錫	$SnCl_4$	591.9	36.95	351.2	3.755

羣复杂的有机分子和某些无机分子，它們在临界点时的 kT/PV 值都接近 3.8，这表示它們可能有相同的物态方程，然而这一在临界点的比例显然大于重惰性气体的同一比例(等于 3.4)。

因此对比态定律是用处很广的一个重要的概念。实际上，表 9.3 的結果可以用另一方式使用：如果临界温度 T_{cr} 和临界体积 NV_{cr} 已知，則我們可以計算特性温度 Θ_l 和直径 D 如下：

$$\Theta_l = \frac{1}{1.26} T_{cr} = 0.794 T_{cr} \tag{9.48}$$

和

$$D^3 = \frac{1}{3.16} V_{cr};\ D = 0.682(V_{cr})^{1/3}. \tag{9.49}$$

因此知道了物質的临界状态，我們可以計算分子間势能的常数，并因此可以計算非理

想气体的維里系数和輸运性質.

由于一些科学工作者[1]作出了液体和气体的压縮率和热力学性質的图表，使对比态定律的实用性增加了. 这些图表是以不同的对比温度 T/T_{cr} 下各热力学量作为对比压力 P/P_{cr} 的函数作成的，它們是由 H_2、N_2，CO_2，NH_3，CH_4，C_3H_8 和 C_5H_{12} 数据的平均值制成. 因为这些分子属于不同的分子类型，我們不能希望所得的曲綫組会精确地再现出表中所列的任一种气体的性質. 然而，这些图表在作近似計算时是非常有用的. 对于这些图表应用的完整处理，讀者可参考原来的教科书[2]. 进行实际計算时可以应用放大了的图表[3].

9.8. 林納德-琼斯和德文沙液体理论

以前我們都是假定液体分子在它的可用体积中的势能是常数，或者假定它相应于一各向同性的諧振子. 现在我們更进一步，考虑由最近邻居产生的作为位置的函数而且也是可用体积的函数的势能. 設每一分子限制在它独占的籠子中. 显然密度愈大这一近似愈合理. 既然在稀薄气体中，仅仅二元碰撞是重要的，而一个原子能够迅速地从系集的一部分迁移到另一部分，在稠密气体或液体中，一个原子可以被最近邻居禁錮，密度愈大，从一个被禁錮的地区逃到另一地区的可能性愈少. 我們将忽略这些不常有的迁移，除非在和晶体的自由能比較时，才可考虑到迁移的可能性而对液体或稠密气体的自由能附加一項 $-kT$. 这一項的意义已經在 § 9.3 中解释过了. 当每个分子在它的籠子中移动时，它所处的由其他所有分子所引起的力場将随时間变化. 我們将用一适当的平均值近似代替这一漲落場. 我們采用的最簡单的假定是，当每一个分子处在平衡位置时，也就是处在它自己籠子的中心时，任何一分子在由于最近邻居所引起的平均場中运动. 我們将考虑这种情形作为适当的一級近似.

因为原子場随距离迅速地减弱，我們只考虑最近邻居. 因此我們要处理的問題是：一个粒子在很多对称排列在球表面的粒子的場中移动. 若最近邻居（一般是 12 个）是完全密排的，籠子的場有高度的对称性，就我們的目的而言，用一个对籠子中心球面对称的場来代替实际的場已經足够. 取一适当的平均值就作到这一点. 我們取

1) 例如 Hougen and Watson, "Chemical Process Principles", Pt. II, Chap. XII. John Wiley and Sons, 1947.

2) 例如 Hougen and Watson, "Chemical Process Principles", Pt. II, Chap. XII. John Wiley and Sons, 1947.

3) 例如 Hougen and Watson, "Chemical Process Principles Charts", Democrat Printing Co. Madison, Wisconsin, 1946.

分子处在以籠子的中心为心的球面上各点势能的平均值代表这球面上的場值，这就等价于最近邻取在球面上所有位置有相同几率时，籠子中产生的平均势能.

令 a 为最近邻居間的平均距离，并令 $\epsilon(a)$ 为相距 a 时的相互作用势能. 我們假定一个分子保持固定的同时，另一个分子繞一半径为 r 的球体运动，它的中心是在与固定分子相距 a 的地方. 于是两个粒子的平均相互作用能 $\bar{\epsilon}(r)$ 是

$$\bar{\epsilon}(r) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \epsilon\{(r^2 + a^2 - 2ar\cos\theta)^{1/2}\}\sin\theta\, d\theta =$$

$$= \frac{1}{2}\int_0^{\pi} \epsilon\{(r^2 + a^2 - 2ar\cos\theta)^{1/2}\}\sin\theta\, d\theta. \tag{9.50}$$

若 z 是給定分子的最近邻的数目，在籠子中它的平均势能 $w(r)$ 当 $r < a$ 时可以写成

$$w(r) = z\bar{\epsilon}(r) = \frac{1}{2}z\int_0^{\pi} \epsilon\{(r^2 + a^2 - 2ar\cos\theta)^{1/2}\}\sin\theta\, d\theta. \tag{9.51}$$

現在让我們引入(9.41)的林納德-琼斯势能，于是我們有

$$w(r) = \frac{z(-\epsilon^*)}{2}\int_0^{\pi}\left\{-\frac{2r^{*6}}{(r^2+a^2-2ar\cos\theta)^3} + \frac{r^{*12}}{(r^2+a^2-2ar\cos\theta)^6}\right\}\sin\theta\, d\theta =$$

$$= \frac{z(-\epsilon^*)}{2}\int_{-1}^{1}\left\{-\frac{2r^{*6}}{(r^2+a^2-2ars)^3} + \frac{r^{*12}}{(r^2+a^2-2ars)^6}\right\}ds.$$

积分是很簡单的，結果为

$$w(r) = \frac{z(-\epsilon^*)}{2}\left[-\frac{r^{*6}}{2a^5 r}\left\{\left(1-\frac{r}{a}\right)^{-4} - \left(1+\frac{r}{a}\right)^{-4}\right\} + \right.$$

$$\left. + \frac{r^{*12}}{10a^{11}r}\left\{\left(1-\frac{r}{a}\right)^{-10} - \left(1+\frac{r}{a}\right)^{-10}\right\}\right]. \tag{9.52}$$

当 $r \to 0$ 时，它变成

$$w(0) = \frac{1}{2}z(-\epsilon^*)\left[-4\left(\frac{r^*}{a}\right)^6 + 2\left(\frac{r^*}{a}\right)^{12}\right], \tag{9.53}$$

这可以直接从(9.41)的两个分子相距 a 时的势能乘上配位数 z 得到. 利用(9.53)，我們可以重写(9.52)为下列形式:

$$w(r) - w(0) = z(-\epsilon^*)\left\{\left(\frac{r^*}{a}\right)^{12} l\left(\frac{r^2}{a^2}\right) - 2\left(\frac{r^*}{a}\right)^6 m\left(\frac{r^2}{a^2}\right)\right\}, \tag{9.54}$$

其中 $l(y)$、$m(y)$ 是由下列公式定义的函数:

$$\left.\begin{aligned} l(y) &= (1 + 12y + 25.2y^2 + 12y^3 + y^4)(1-y)^{-10} - 1, \\ m(y) &= (1+y)(1-y)^{-4} - 1. \end{aligned}\right\} \tag{9.55}$$

为了方便，引入正能量 Λ^*，其定义是

$$\Lambda^* = -z\epsilon^*, \tag{9.56}$$

和引入体积 V^*，其定义为

$$V^* = \frac{V}{a^3} r^{*3} = \frac{r^{*3}}{\gamma}. \tag{9.57}$$

其中 V 和通常一样表示每一分子的体积，而 γ，定义为

$$a^3 = \gamma V, \tag{9.58}$$

γ 是一个由分子的几何排列所决定的常数．对于一个面心立方格子 $\gamma = \sqrt{2}$，引入新的常数 Λ^* 和 V^* 后，我們能重写(9.54)为

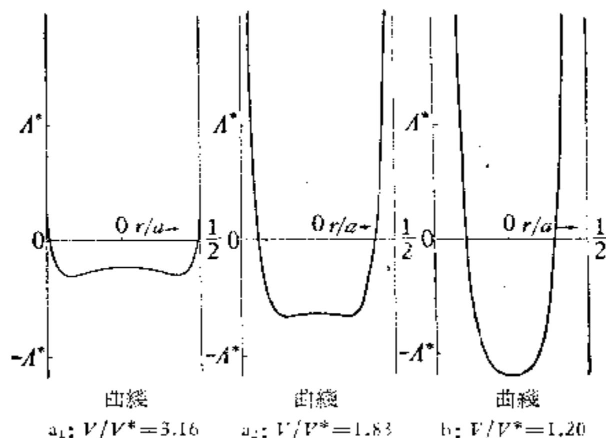
$$w(r) - w(0) = \Lambda^* \left\{ \left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l\left(\frac{r^2}{a^2}\right) - 2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m\left(\frac{r^2}{a^2}\right) \right\}. \tag{9.59}$$

我們也能重写(9.53)如

$$w(0) = \Lambda^* \left\{ -2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 + \left(\frac{V^*}{V}\right)^4 \right\}. \tag{9.60}$$

公式(9.59)告訴我們，一个分子在籠子中移动时势能将如何变化，同时，(9.60)給出在籠子中心的势能值．和通常一样，零点是分开向无穷远时的能量．(9.60)的右边仅仅是 Λ^* 和 V^*/V 的函数；(9.59)的右边也依賴于这两个量，并且通过 a 依賴于几何常数 γ．

某些有代表性的 $w(r)$ 曲綫表示在图 9.1 中，有些 V^*/V 值曲綫 a_1 和 a_2 在中心有势能峯，而曲綫 b 却沒有．当 V/V^* 近于 1.6 时，这一中心峯开始出現．以后将会发現，在临界点 $V = V_c \cong 2V^*$；峯的高度近于 $\frac{1}{2}kT_c$，其中 T_c 表示临界温度．



曲綫 a_1: $V/V^*=3.16$　　曲綫 a_2: $V/V^*=1.83$　　曲綫 b: $V/V^*=1.20$

图 9.1.

对 $V/V^* = 3.16$，其高度是 $0.9kT$，这些案是不合理的。因此这些曲綫的一般形状說明为什么这种每一分子繞籠子中心徘徊的模型，只当 V 小于 $2V^*$ 时是合适的；也就是为了同一原故，它們对于較大的分子体积，也就是对較稀薄的气体，这一近似变得不合适了。

对于一分子在給定籠子中运动的配分函数，如果以籠子中心的粒子的势能为零时，我們利用(9.59)就有

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\int_0^{a/2} 4\pi r^2 e^{\{w(r)-w(0)\}/kT}\,dr =$$
$$= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\,2\pi a^3\int_0^{1/4} y^{\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{\Lambda^*}{kT}\left\{-\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l(y) + 2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m(y)\right\}\right]dy. \tag{9.61}$$

积分上限的选择显然是任意的，但是林納德-瓊斯和德文沙認为这一选择是不重要的，因为对积分的大部分貢献必須假定来自 r 小于 $a/2$ 的值。

假定我們以 $-N\chi_0$ 表示当每一分子在它的籠子中心时系集的能量，而以分子分开无穷远的能量为零。因此对于这一零值，在給定籠子中一个分子运动的配分函数是

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\,e^{\chi_0/kT}2\pi a^3\int_0^{1/4} y^{\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{\Lambda^*}{kT}\left\{-\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l(y) + 2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m(y)\right\}\right]dy.$$

但是因为 N 个籠子对每一个分子都是可用的，每一分子历經整个系集运动的配分函数是

$$\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\,e^{\chi_0/kT}2\pi Na^3\int_0^{1/4} y^{\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{\Lambda^*}{kT}\left\{-\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l(y)+2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m(y)\right\}\right]dy. \tag{9.62}$$

由此略去因子 $(2\pi mkT)^{3/2}/h^3$，并使余下的因子自乘 N 次，作为 N 个分子的結果；再以 $N!$ 除，以除去重迭的計数；我們得到 $\Omega(T)$，

$$\ln\Omega(T) = N + N\chi_0/kT + N\ln(2\pi a^3) +$$
$$+ N\ln\left[\int_0^{1/4} y^{\frac{1}{2}}\exp\left\{\frac{\Lambda^*}{kT}\left[-\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l(y) + 2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m(y)\right]\right\}dy\right]. \tag{9.63}$$

当我們将(9.63)代入(9.1)，就得到

$$F = \frac{F}{N} = -kT\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} - kT\ln j(T) - kT - \chi_0 -$$
$$- kT\ln\left[2\pi a^3\int_0^{1/4} y^{\frac{1}{2}}\exp\left\{-\frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l(y) + 2\frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m(y)\right\}dy\right]. \tag{9.64}$$

能量 χ_0 显然和 $w(0)$ 密切相联，并且至少近似地可以把这一关系写为

$$-\chi_0=\frac{1}{2}w(0)=\Lambda^*\left\{-\left(\frac{V^*}{V}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\right\}, \tag{9.65}$$

因子 1/2 之所以需要，是为了避免把每一对邻居間的相互作用能計算二次．公式中除了这些最近邻居間的相互作用能外，忽略了其他所有的相互作用能量．如果引入一个附加項来計算非最近邻分子間的相互作用，公式將更进一步改善．曾經指出，对于一个面心立方結构，这些分子間的相互作用可使相互作用的吸引項增加約 20%，而对排斥項的效应可以忽略．因此代替(9.65)，我們有

$$-\chi_0=\Lambda^*(-1.2(V^*/V)^2+0.5(V^*/V)^4). \tag{9.66}$$

当我們將这一 χ_0 值代入(9.64)，最后得到自由能

$$F=\frac{F}{N}=-kT\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}-kT\ln j(T)-kT-$$
$$-\Lambda^*\left\{1.2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2-0.5\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\right\}-kT\ln(2\pi\gamma gV), \tag{9.67}$$

其中

$$g=\int_0^{1/4}y^{\frac{1}{2}}\exp\left\{-\frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^4l(y)+2\frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^2m(y)\right\}dy, \tag{9.68}$$

因此仅是 Λ^*/kT 和 V^*/V 的函数，同时 γ 由(9.58)定义．

若把我們現在的結果与平均势模型作比較，由(9.67)和(9.9)我們看到，取 χ 等于 χ_0 时，并定义自由体积

$$v=2\pi\gamma gV, \tag{9.69}$$

則它們在形式上可以一致．然而这种符合純粹是形式上的，因为 g 不单是 V 的函数，并且还依賴于 T．但是当 $V\to\infty$ 时，g 化为常数，而 $\chi_0\to 0$，于是(9.67)的自由能化为理想气体的．这一結論与某些作者在討論林納德-瓊斯和德文沙的液体理論时的結論有些不同．他們認为势阱 $w(r)$ 具有无穷高势能垒，这一事实意味着分子被完全包藏在势阱中而沒有逃逸的可能，某一个分子只能属于某一特定的籠子中．因此他們由(9.62)中除去因子 N，并从 $\Omega(T)$ 中除去因子 $\frac{N^N}{N!}$，于是(9.64)和(9.67)中失去了一項 $-kT$，而熵就要小一些了．同时，和上面的分析相反，自由能表示式不会在 $V\to\infty$ 时化为理想气体的．我們在这里的观点是与林納德-瓊斯和德文沙的相同，認为統柜格的无穷高势能垒是由于模型的不完善，它們不能看作是真实的．分子的确会在某些时候跑出籠子去，虽然这仅仅是偶然地发生的，也許在籠子中的每一千次分子振动中只有一次．然而这些偶然的流浪行为已足够在宏观时間的范圍內扰

动了系集而給出液体的附加熵．这和固体很不同，固体中的分子常常留在指定的格点上，实际上，在寻常实驗的时間間隔中几乎沒有从各自的格点上逃走的可能．

9.9. 状态方程和临界数据

一旦得到自由能的公式(9.67)后，任何其他的热力学性质可以由通常的热力学公式計算出来．对于压力我們有

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{kT}{V}\left[1 - \frac{\Lambda^*}{kT}\left\{2.4\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 - 2.0\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\right\} + \right.$$
$$\left. + 4\frac{\Lambda^*}{kT}\left\{\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\frac{g_l}{g} - \left(\frac{V^*}{V}\right)\frac{g_m}{g}\right\}\right], \quad (9.70)$$

其中 g_l 和 g_m 与 g 一样，仅仅是 Λ^*/kT 和 V^*/V 的函数，其定义如下：

$$g_l = \int_0^{1/4} y^{\frac{1}{2}} l(y)\exp\left\{-\frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l(y) + 2\frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m(y)\right\}dy, \quad (9.71)$$

$$g_m = \int_0^{1/4} y^{\frac{1}{2}} m(y)\exp\left\{-\frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l(y) + 2\frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m(y)\right\}dy. \quad (9.72)$$

分子能量为

$$E = -T^2\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = \frac{3}{2}kT - \Lambda^*\left\{1.2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 - 0.5\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\right\} +$$
$$+ \Lambda^*\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\frac{g_l}{g} - 2\Lambda^*\left(\frac{V^*}{V}\right)^2\frac{g_m}{g} + E^{\text{int}}. \quad (9.73)$$

化学势 μ 和分子热焓 H 可由热力学公式

$$\mu = F + PV \quad (9.74)$$

和

$$H = E + PV \quad (9.75)$$

經过替换得到．

因此，应用林納德-琼斯和德文沙液体理論的主要工作是推导函数 g、g_m、g_l．原作者自己和普里高京 (I. Prigogine) 曾經为这作了一些工作，而这些函数表的极大部分归功于温托夫 (R. H. Wentorf)，別許勒 (R. J. Buehler)，J. O. 赫許費尔特和 C. F. 寇梯司[1]．我們将不在这里討論这些計算的詳細叙述．但是我們要注意，由林納德-琼斯测定的临界状态在和表 9.3 的数据比較时，很明显是不太好的，这正如表 9.5 所示，体积和压力与实驗数据是很不同的．由此，我們可以作出結論，即使这一

1) R. H. Wentorf, R. J. Buehler, J. O. Hirschielder and C. F. Curtiss, *J. Chem. Physics*, **18** (1950), 1484.

表 9.5.

	T^*_{cr}	V^*_{cr}	P^*_{cr}	$P^*_{cr}V^*_{cr}/T^*_{cr}$
林納德-琼斯和德文沙	1.30	1.77	0.434	0.591
惰性气体实验	1.26	3.16	0.117	0.294

精炼过的模型对于临界状态所要求的大的 V 值也是太粗糙了. 进一步改进这模型是必要的. 很多研究者曾經作过尝試, 他們的工作曾由劳林孙 (J. S. Rowlinson) 和 C. F. 寇梯司[1]評論过. 其中重要的观念是允許林納德-琼斯和德文沙理論的面心立方格子中可以有空位, 不被分子所占据, 这样, 对較大的体积值就能更好地与实际情况接近, 使它具有了一个更类似气体的結构. 在这里叙述并計算这一推广了的模型是太复杂了. 我們将只注意常压和常温下的液体和高温高压下的气体, 在这些情况下体积是小的, 因而林納德-琼斯和德文沙理論应該是相当精确的.

9.10. 在小体积和低温下的漸近展开——液体理论

在常温下的液态, 当比例 Λ^*/kT 的数量級为 20 时, V/V^* 是近于 1 的. 因此可以将函数 g 按 kT/Λ^* 的各次冪展开. 作法如下: 令

$$s = \frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^4, \tag{9.76}$$

并定义一个新变数 η,

$$s\eta = \frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l(y) - 2\frac{\Lambda^*}{kT}\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m(y) \tag{9.77}$$

或

$$\eta = l(y) - 2\left(\frac{V}{V^*}\right)^2 m(y), \tag{9.78}$$

其中 $l(y)$ 和 $m(y)$ 由(9.55)給定. 将 $l(y)$ 和 $m(y)$ 展成 y 的冪級数, 我們有

$$\eta = \left[24 - 10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]y + \left[200.2 - 28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]y^2 + \left[1144 - 60\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]y^3 + \cdots.$$

反演这一級数, 可以找到

$$y = a_1\eta + a_2\eta^2 + a_3\eta^3 + \cdots, \tag{9.79}$$

---

1) J. S. Rowlinson and C. F. Curtiss, *J. Chem. Physics*, **19** (1951), 1519. 也可以看 J. De Boer, *Proc. Roy. Soc.* (A), **215** (1952), 4.

其中

$$
\left.\begin{aligned}
a_1 &= \frac{1}{\left[24 - 10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]},\\
a_2 &= -\frac{200.2 - 28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{\left[24 - 10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^3},\\
a_3 &= \frac{2\left[200.2-28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2-\left[1144-60\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]}{\left[24 - 10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^5}.
\end{aligned}\right\} \tag{9.80}
$$

在 g 的积分下限，$y = 0$，所以 $\eta = 0$. 在积分上限，$y = \frac{1}{4}$，所以 $\eta = l\left(\frac{1}{4}\right) - 2(V/V^*)^2 m\left(\frac{1}{4}\right)$. 但根据(9.55)，$l\left(\frac{1}{4}\right) \cong 90$，$m\left(\frac{1}{4}\right) \cong 3$. 并且 s 是很大的值，因此可以适当地取 η 的积分上限为∞. 于是

$$
g = a_1^{3/2}\int_0^\infty e^{-s\eta}\left[\eta^{1/2} + \frac{5}{2}\frac{a_2}{a_1}\eta^{3/2} + \frac{7}{2}\left[\frac{a_3}{a_1} + \frac{1}{4}\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^2\right]\eta^{5/2} + \cdots\right]d\eta \sim
$$

$$
\sim \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{a_1}{s}\right)^{3/2}\left\{1 + \frac{3\cdot 5}{2\cdot 2}\frac{a_2}{a_1}\frac{1}{s} + \frac{3\cdot 5\cdot 7}{2\cdot 2\cdot 2}\left[\frac{a_3}{a_1} + \frac{1}{4}\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^2\right]\frac{1}{s^2} + \cdots\right\}. \tag{9.81}
$$

由(9.76)和(9.80)，把 s 和 a_1 等代入. 最后得到下列 $\ln g$ 的表示式:

$$
\ln g \sim \ln\frac{\sqrt{\pi}}{2} + \frac{3}{2}\ln\frac{kT\left(\frac{V}{V^*}\right)^4}{\Lambda^*\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]} - \frac{3\cdot 5}{2\cdot 2}\left(\frac{V}{V^*}\right)^4\frac{kT}{\Lambda^*}\frac{200.2-28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2} +
$$

$$
+\frac{3\cdot 5\cdot 7}{2\cdot 2\cdot 2}\left(\frac{V}{V^*}\right)^8\left(\frac{kT}{\Lambda^*}\right)^2\frac{12\left[200.2-28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2-7\left[1144-60\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]}{7\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^4} +
$$

$$
+\cdots. \tag{9.82}
$$

将(9.82)代入(9.67)，就得到每一分子自由能 F 的表达式:

$$
F = \frac{F}{N} \sim -kT\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} - kT\ln j(T) - kT - \Lambda^*\left\{1.2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 - \right.
$$

$$
\left. - 0.5\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\right\} - kT\ln\gamma(\pi)^{3/2}V - \frac{3}{2}kT\ln\frac{kT\left(\frac{V}{V^*}\right)^4}{\Lambda^*\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]} +
$$

$$+\frac{3\cdot 5}{2\cdot 2}kT\left(\frac{V}{V^*}\right)^4\frac{kT}{\Lambda^*}\frac{200.2-28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2}-$$

$$-\frac{3\cdot 5\cdot 7}{2\cdot 2\cdot 2}kT\left(\frac{V}{V^*}\right)^8\left(\frac{kT}{\Lambda^*}\right)^2\frac{12\left[200.2-28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2-7\left[1144-60\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]}{7\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^4}$$

$$+\cdots. \tag{9.83}$$

于是每一分子的能量

$$E=-T^2\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\sim E^{\text{int}}-\Lambda^*\left\{1.2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2-0.5\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\right\}+$$

$$+3kT\left\{1-\frac{5}{4}\left(\frac{V}{V^*}\right)^4\frac{kT}{\Lambda^*}\frac{200.2-28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{\left[24-20\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2}+\right.$$

$$+\frac{35}{4}\left(\frac{V}{V^*}\right)^8\left(\frac{kT}{\Lambda^*}\right)^2\frac{12\left[200.2-28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2-7\left[1144-60\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]}{7\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^4}+$$

$$\left.+\cdots\right\}. \tag{9.84}$$

将(9.84)再对 T 微分一次就可計算定容分子比热 C_V^L. 若用 C_p^G 表示在理想气态时同一分子的定压分子比热，于是

$$C_p^G=\frac{\partial E^{\text{int}}}{\partial T}+\frac{5}{2}k. \tag{9.85}$$

那么我們可以写成

$$C_V^L\sim C_p^G+k\left\{\frac{1}{2}-\frac{15}{2}\left(\frac{V}{V^*}\right)^4\frac{kT}{\Lambda^*}\frac{200.2-28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2}+\right.$$

$$+\frac{45}{4}\left(\frac{V}{V^*}\right)^8\left(\frac{kT}{\Lambda^*}\right)^2\frac{12\left[200.2-28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2-7\left[1144-60\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]}{\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^4}+$$

$$\left.+\cdots\right\}. \tag{9.86}$$

对于接近正常沸点的温度，我們将看到 $kT/A^* \sim \frac{1}{15}$. 于是(9.86)指出括弧中的第三項和括弧中的第二項同級. 但从漸近展开式的一般理論，我們知道，当最后两个相邻項的数量級是相等的时候，最末一項就可以略去. 因此对于以后的計算，我們将略去括弧中的第三項.

将自由能对 V 微分，我們得到状态方程. 发現作为一級近似，我們可以略去 T 的平方項. 于是液体的近似物态方程是

$$P = \frac{A^*}{V}\left[2\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 - 2.4\left(\frac{V^*}{V}\right)^2\right] + \frac{kT}{V}\frac{84 - 20\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{12 - 5\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}. \qquad (9.87)$$

对于低压，我們可以令 $P \cong 0$ 并計算体积和温度間的关系. 为了簡化計算，我們利用对于液体 V/V^* 近于 1 这一事实，于是我們令

$$(V/V^*)^2 = 1 + \Delta. \qquad (9.88)$$

将(9.88)代入(9.87)，令 $P = 0$，并仅保留 Δ 的一級項，我們得到下列 Δ 的方程:

$$\left(1.6 - 3.672\frac{kT}{A^*}\right)\Delta = 9.14\frac{kT}{A^*} - 0.4.$$

因此在低压时，我們有

$$\left(\frac{V}{V^*}\right)^2 = 1 + \Delta = \frac{1.2 + 5.468\frac{kT}{A^*}}{1.6 - 3.672\frac{kT}{A^*}} \quad 或 \quad \Delta = \frac{9.14\frac{kT}{A^*} - 0.4}{1.6 - 3.672\frac{kT}{A^*}}. \qquad (9.89)$$

在以后的計算中将用到这一近似式.

9.11. 液-汽平衡

具有分压力 p 的汽相化学势 μ^G 已由(9.31)給出，液相的化学势一般由(9.74)給出. 只是在低压时附加的 pV 項可以忽略，因而我們能够利用(9.83)給出的 F 来代替 μ^L. 利用这两个化学势相等，我們有下列平衡条件:

$$\ln\frac{pV^*}{A^*} = -1 - \frac{A^*}{kT}\left\{1.2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 - 0.5\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\right\} -$$

$$- \ln\gamma(\pi)^{3/2}\left(\frac{V}{V^*}\right) - \frac{1}{2}\ln\frac{kT}{A^*} - \frac{3}{2}\ln\frac{\left(\frac{V}{V^*}\right)^4}{\left[24 - 10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]} +$$

$$+\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2}\frac{kT}{\Lambda^*}\left(\frac{V}{V^*}\right)^4\frac{200.2-28\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{\left[24-10\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2}+\cdots,\tag{9.90}$$

如果把由(9.89)給出的近似的液体体积代入(9.90)，于是(9.90)左边仅仅是 kT/Λ^* 的函数．因此(9.90)实际上給出液体的蒸汽压力作为温度的函数．实际上(9.90)的右边在温度介于熔点与沸点間时很近乎一直綫．这正和如(9.37)所示的經驗定律相符合．

液体的正常沸点 T_b 可由(9.90)决定，令 p 等于一大气压，于是就找到对应的温度．现在很清楚，因为 V^*/Λ^* 或 $-\epsilon^*/D^3$ 不是常数，正常沸点和 Θ_l 的比率就不固定．另一方面，对很多气体，$-\epsilon^*/D^3$ 的値不很大，如表 9.3 中指出的惰性气体所表征的那样；而且仅仅是 Λ^*/V^* 的对数項起作用，因此比率 T_b/Θ_l 几乎是常数．这表示在表 9.6 中，它是由杖納德-瓊斯和德文沙用一种与上述方法有某些不同的方法計算的．

表 9.6．正常沸点，T_b

	Θ_l(°K)	T_b(°K)		T_b/Θ_l	
		計 算 值	观 测 值	計 算 值	观 测 值
H_2	30.7	26.4	20.3	0.827	0.661
Ne	35.4	29.6	27.2	0.837	0.768
N_2	96.0	79.0	77.2	0.823	0.805
A	120	94.3	87.4	0.785	0.729

因此对 Θ_l 的很粗略的近似是

$$\Theta_l\cong 1.25T_b,\tag{9.91}$$

于是按照(9.56)，在 $z=12$ 时，

$$\Lambda^*/kT_b\cong 15.\tag{9.92}$$

9.12. 热膨胀和压縮系数

热膨胀系数 α 和等温压縮系数 β 現在可由(9.87)近似状态方程計算．α 定义为

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.\tag{9.93}$$

因此将状态方程(9.87)对 T 微分，我們有

$$\alpha\left\{10\left(\frac{V^*}{V}\right)^4-7.2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2+\frac{kT}{\Lambda^*}\left[\frac{84-20\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{12-5\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}-\frac{360\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{\left\{12-5\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right\}^2}\right]\right\}=$$

$$= \frac{k}{A^*} \frac{84 - 20\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{12 - 5\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}.$$

現在，因为 $P \cong 0$，(9.87) 可以用来简化上面的方程．事实上，

$$(\alpha T_b)\left\{\left[8\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 - 4.8\left(\frac{V^*}{V}\right)^2\right] - \frac{kT}{A^*} \frac{360\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{\left[12 - 5\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2}\right\} =$$

$$= \frac{T_b}{T}\left[2.4\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 - 2\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\right],$$

或用(9.88)并仅保留 Δ 的一級項，

$$\alpha T_b \cong \frac{T_b}{T} \frac{(0.4 + 1.6\Delta)}{\left(3.2 - \frac{360}{7^2}\frac{kT}{A^*}\right) - \Delta\left(11.2 + \frac{360 \times 17}{7^3}\frac{kT}{A^*}\right)} \cong$$

$$\cong \frac{0.4\frac{T_b}{T}}{3.2 - \frac{360}{7^2}\frac{kT}{A^*}}\left[1 + \frac{34 - \frac{360 \times 11}{7^3}\frac{kT}{A^*}}{3.2 - \frac{360}{7^2}\frac{kT}{A^*}}\Delta\right].$$

利用(9.89)給出的 Δ 的近似关系和(9.92)給出的 kT_b/A^* 的近似关系，我們有

$$\alpha T_b = \frac{0.4\frac{T_b}{T}}{3.2 - 0.490\frac{T}{T_b}}\left[1 + \frac{34 - 0.77\frac{T}{T_b}}{3.2 - 0.490\frac{T}{T_b}} \frac{0.609\frac{T}{T_b} - 0.4}{1.6 - 0.2446\frac{T}{T_b}}\right]. \qquad (9.94)$$

其結果表示在图 9.2 中，其中也表示了表 9.7 中所列的观测数据．虽然(9.94)也給出

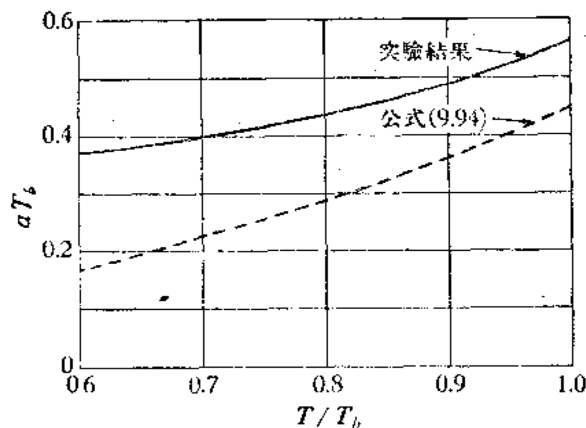


图 9.2.

表 9.7.　液体的热膨胀系数

液　　体	分 子 式	T_b(°K)	T(°K)	$\alpha\times10^3$(°K^{-1})	T/T_b	αT_b
丙酮	$(CH_3)_2CO$	329.7	293.2	1.071	0.890	0.353
苯胺	$C_6H_5NH_2$	457.6	293.2	0.855	0.641	0.382
三氯化砷	$AsCl_3$	403.4	293.2	1.029	0.728	0.415
苯	C_6H_6	353.2	293.2	1.237	0.830	0.437
溴	Br_2	332.0	293.2	1.132	0.883	0.376
二硫化碳	CS_2	319.5	293.2	1.218	0.918	0.390
四氯化碳	CCl_4	350.0	293.2	1.236	0.838	0.433
氯仿	$CHCl_3$	334.5	293.2	1.273	0.877	0.426
乙醚	$(C_2H_5)_2O$	307.8	293.2	1.656	0.953	0.510
碘乙烷	C_2H_5I	345.4	293.2	1.179	0.848	0.407
三甲基代乙烷	C_5H_{12}	301.2	293.2	1.598	0.973	0.481
三溴化磷	PBr_3	446.1	293.2	0.868	0.657	0.387
三氯化磷	PCl_3	348.7	293.2	1.154 1.211	0.841	0.402 0.422
三氯氧化磷 (磷酰三氯)	$POCl_3$	378.5	293.2	1.116	0.775	0.423
戊烷	C_5H_{12}	309.4	293.2	1.608	0.948	0.498
异氯代丙烷	C_3H_7Cl	308.6	293.2	1.591	0.950	0.491
异戊二烯	C_5H_8	307.2	293.2	1.567	0.955	0.481
四溴化矽	$SiBr_4$	426.2	293.2	0.987	0.688	0.419
四氯化矽	$SiCl_4$	330.8	293.2	1.430	0.886	0.473
四氯化錫	$SnCl_4$	387.3	293.2	1.178	0.757	0.456
四氯化鈦	$TiCl_4$	409.6	293.2	0.998	0.715	0.409
隣甲苯胺	$C_7H_7NH_2$	473.0	293.2	0.847	0.620	0.401

热膨胀系数随温度增加的特性，但理論結果是偏低了. 这也許不是林納德-瓊斯和德文沙理論的錯誤，实际上我們在計算中采用的近似状态方程 (9.87) 和以后的近似計算是不太准确的. 如果取自由能 (9.83) 的更多項和 V/V^* 更准确的計算，則可能得到較好的結果. 但我們看到，αT_b 和 T/T_b 之間的一般趋势还是正确的. 以后的分析将用图 9.2 中的經驗曲綫.

将状态方程(9.87)，对压力 P 微分，我們可以决定压縮系数

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{9.95}$$

为

$$\frac{1}{\beta}=\frac{A^*}{V}\left[10\left(\frac{V^*}{V}\right)^4-7.2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2\right]+\frac{kT}{V}\,\frac{84-20\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{12-5\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}-\frac{kT}{V}\,\frac{360\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{\left[12-5\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2}.$$

再用条件 $P\cong 0$，我們有

$$\frac{V}{\beta kT_b}=\frac{A^*}{kT_b}\left\{\left[8\left(\frac{V^*}{V^*}\right)^4-4.8\left(\frac{V^*}{V}\right)^2\right]-\frac{kT}{A^*}\frac{360\left(\frac{V}{V^*}\right)^2}{\left[12-5\left(\frac{V}{V^*}\right)^2\right]^2}\right\}.$$

現在代入(9.88)，并和以前一样仅保留△的一級項，則我們有

$$\beta\left(\frac{kT_b}{V}\right)=\beta\left(\frac{RT_b}{V^L}\right)=\left[1+\frac{11.2+\frac{360\times 17}{7^3}\frac{kT}{A^*}}{3.2-\frac{360}{7^2}\frac{kT}{A^*}}\triangle\right]\Bigg/\frac{A^*}{kT_b}\left[3.2-\frac{360}{7^2}\frac{kT}{A^*}\right].$$

△与温度的关系由(9.89)表示，而 A^*/kT_b 由(9.92)表示，于是

$$\beta\left(\frac{RT_b}{V^L}\right)=\frac{1+\left(\frac{11.2+1.190\frac{T}{T_b}}{3.2-0.490\frac{T}{T_b}}\right)\left(\frac{0.609\frac{T}{T_b}-0.4}{1.6-0.2446\frac{T}{T_b}}\right)}{15\left(3.2-0.490\frac{T}{T_b}\right)}. \qquad (9.96)$$

再把这一結果与图 9.3 中的实驗数据比較．这些数据列在表 9.8 中．我們看到，理論

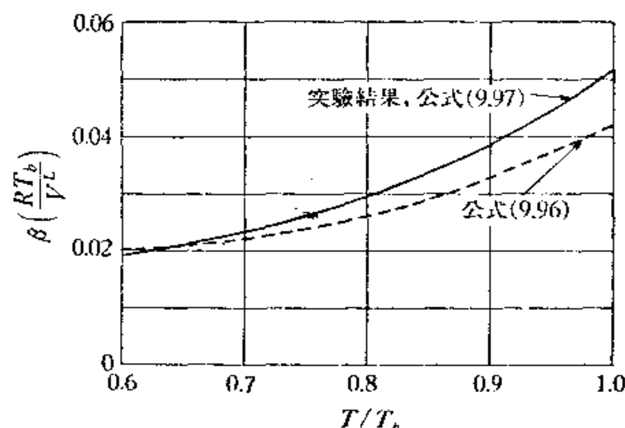


图　9.3.

与实驗之間的符合是能令人滿意的．更精确的状态方程将进一步改善这一結果．实驗数据的經驗方程是

$$\beta\left(\frac{RT_b}{V^L}\right)=\frac{1}{101.6-82.4\left(\frac{T}{T_b}\right)}. \qquad (9.97)$$

自然，应用了更精确的关系式(9.48)代替(9.92)，我們的热膨胀系数和压缩系数的理論将得到改善，那样作以后，参考温度将是临界温度，而不是正常沸点．但是正常沸点比临界温度更容易测定，因而我們目前所用的方法在应用到具体問題上有它

的优点.

表 9.8. 液体的压縮系数

液　体	分子式	分子量	T_b(°K)	T(°K)	密度 (克/厘米³)	$\beta\times10^6$ (大气压⁻¹)	T/T_b	$\beta\left(\frac{RT_b}{VL}\right)$
丙酮	$(CH_3)_2CO$	58.08	329.7	293.2	0.792	125.6	0.890	0.0464
苯	C_6H_6	78.11	353.3	303.2	0.868	98.5	0.858	0.0318
苯	C_6H_6	78.11	353.3	333.2	0.836	116.4	0.944	0.0362
二硫化碳	CS_2	76.13	319.7	303.2	1.261	102.0	0.948	0.0444
四氯化碳	CCl_4	153.84	350.0	293.2	1.595	105.8	0.838	0.0316
氯苯	C_6H_5Cl	112.56	405.2	283.2	1.107	72	0.698	0.0226
氯仿	$CHCl_3$	119.39	334.5	303.2	1.49	109.5	0.907	0.0375
乙醚	$(C_2H_5)_2O$	74.12	307.8	303.2	0.713	210	0.986	0.0510
溴乙烷	C_2H_5Br	108.98	311.2	293.2	1.430	120	0.942	0.0402
碘乙烷	C_2H_5I	155.98	345.4	313.2	1.91	74	0.907	0.0257
正庚烷	C_7H_{14}	100.20	371.7	303.2	0.684	134	0.815	0.0274
正己烯	C_6H_{12}	86.17	342.2	303.2	0.66	159	0.885	0.0343
硝基苯	$C_6H_5NO_2$	123.11	484.1	303.2	1.1987	49	0.627	0.0190
硝基甲烷	CH_3NO_2	61.04	374.2	303.2	1.13	73.6	0.810	0.0419
正辛烷	C_8H_{18}	114.23	399.0	293.2	0.704	101.6	0.735	0.0205
三聚乙醛	$C_6H_{12}O_3$	132.16	397.6	291.2	0.994	88.2	0.733	0.0216
四溴化矽	$SiBr_4$	347.72	426.2	298.2	2.814	86.6	0.700	0.0245
四氯化矽	$SiCl_4$	169.89	330.8	298.2	1.484	165.2	0.902	0.0391
四氯化鈦	$TiCl_4$	189.73	409.6	298.2	1.726	89.8	0.728	0.0275
四氯化錫	$SnCl_4$	260.53	387.3	298.2	2.232	108.9	0.770	0.0296
甲苯	$C_6H_5CH_3$	92.13	384.0	303.2	0.862	96.5	0.790	0.0285
鄰位二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	106.16	417.2	293.2	0.875	79.7	0.703	0.0221

9.13. 定压比热

对于很多工程計算所需要的不是定容比热 C_V^* 而是定压比热 C_p^*. 按照一般的热力学定律, C_p^* 与 C_V^* 的差是

$$C_p^* - C_V^* = \frac{\alpha^2}{\beta} V T, \tag{9.98}$$

其中 α 和 β 是热膨胀系数和压縮系数. 现在 C_V^* 已由(9.86)确定. 我們可以略去括弧中的第三項,并令 $V/V^* \sim 1$ 以簡化表示式. 于是由(9.98)我們有

$$C_p^* - C_p^0 = k\left\{0.5 - 0.4\frac{T}{T_b} + \frac{(\alpha T_b)^2}{\left(\beta\frac{kT_b}{V}\right)}\frac{T}{T_b}\right\}. \tag{9.99}$$

用热膨胀系数 α 和压縮系数 β 的經驗关系式,(9.99)的右边可以作为 T/T_b 的函数来計算. 这在表 9.9 中已做了. 可以看到,除了在沸点附近以外,液体克分子比热与气

表 9.9.　液体比热与气体比热的差値

T/T_b	αT_b	$\beta\frac{RT_b}{VL}$	$\frac{(\alpha T_b)^2}{\beta\left(\frac{RT_b}{VL}\right)}\frac{T}{T_b}$	$0.5-0.4\frac{T}{T_b}$	$\frac{C_p^L-C_p^G}{k}$
0.6	0.392	0.0192	4.80	0.26	5.06
0.7	0.398	0.0232	4.78	0.22	5.00
0.8	0.410	0.0280	4.80	0.18	4.98
0.9	0.445	0.0365	4.88	0.14	5.02
1.0	0.525	0.0520	5.30	0.10	5.40

体的定压克分子比热之差近于 $5R$，

$$C_p^L - C_p^G = 10\ \text{卡/度}. \tag{9.100}$$

这的确是一个十分簡单的結果.

用(9.100)計算的液体比热与观測值的比較表示在表 9.10 中. 因为理論是对正常液体而言的，所以含有羥基或氨基的分子以及太长的分子要除外. 对于低压时的

表 9.10.　液体的恆压比値

液　体	分子式	分子量	T_b(°K)	T(°K)	C_p^G,实驗値 (卡/度)	C_p^L,計算値 (卡/度)	C_p^L,实驗値 (卡/度)
氨	NH_3	17.032	239.8	213.2	8.0	18.0	17.9
氨		17.032	239.8	273.2	8.7	18.7	18.7
丙酮	$(CH_3)_2CO$	58.08	329.7	313.2	20.1	30.1	30.8
苯	C_6H_6	78.11	353.3	293.2	21.8	31.8	32.5
苯	C_6H_6	78.11	353.3	323.2	23.3	33.3	34.3
溴	Br_2	159.83	332.0	270.0	7.0	17.0	17.1
二硫化碳	CS_2	76.13	319.7	290.7	12.0	22.0	18.4
四氯化碳	CCl_4	153.84	350.0	273.2	21.5	31.5	30.9
四氯化碳	CCl_4	153.84	350.0	293.2	20.7	30.7	31.8
氯仿	$CHCl_3$	119.39	334.5	313.2	17.2	27.2	27.9
乙醚	$(C_2H_5)_2O$	74.12	307.8	303.2	31	41	40.5
一氧化氮	NO	30.01	121.4	120	7.0	17	17.3
氯化銀	AgCl	143.34	1823	763	>7.0 <9.0	>17.0 <19.0	18.5
四氯化錫	$SnCl_4$	260.53	387.3	287—371	24.4	34.4	38.5
二氧化硫	SO_2	64.06	263.2	273.2	9.9	19.9	20.4
氩	A	39.944	87.4	85.0	5	15	10.5
一氧化碳	CO	28.01	81.1	69.4	7	17	14.27
甲烷	CH_4	16.04	111.7	100	8	18	13.01
氮	N_2	28.016	77.3	64.7	7	17	13.15
氮	N_2	28.016	77.3	72.8	7	17	13.33
氧	O_2	32.00	90.1	73.2	7	17	12.60

双原子分子 C_p^g 是 7. 在振动自由度充分激发了的温度下,这数值是 9. 表的前半部分表示液体的定压克分子比热的計算值与实驗值很好地符合, 两者的差是在实驗誤差范围之内, 而且是在 NO 的 120°K 到氯化銀的 763°K 这样寬的温度范围内, 都表現出理論与实驗一致. 唯一的例外是 CS_2.

表 9.10 的后半部分所列的比热的計算值和实驗值間是有很大的差別, 計算值几乎大 4 卡/度, 这大大地超过了实驗誤差. 这些差值与这些液体的特罗頓定律差值(見表 9.2)相似, 考虑的温度虽然是低的, 但还不足以低到发生量子效应[1], 这一差值的产生也不可能是由于分子間有特別的相互作用力所致, 因为它們的輸运性质还是正常的. 产生这一偏差的真正原因現在还不清楚.

由上述討論看来, (9.100) 似乎适用于室温和高温下的正常液体, 現在这种方法的精确度大大超过其他經驗方法. 气态时的定压克分子比热 C_p^g 的值不須从实驗測定; 在第五章中描述的任何一种計算方法都可以用来决定它. 对于一些新的分子, 采用它的化学鍵的平均特性頻率作比热的初步估計, 往往是很有用的.

9.14. 正常液体的声速

計算声速 c 的一般公式是

$$c^2 = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{V\,dp}{dV}\right)_s, \tag{9.101}$$

其中 ρ 是液体的密度. 如果声波的頻率足够低, 或者假設小扰动的特性时間大于到达热力学平衡的弛豫时間, 于是很容易得出

$$c^2 = \frac{1}{\rho\beta}\,\frac{C_p^l}{C_V^l}, \tag{9.102}$$

其中 β 是由(9.95)定义的等温压縮系数, 对正常液体由(9.97)給出. 差值$(C_p^l - C_V^l)/R$ 可由表 9.9 的第四行查出. 因此

$$C_p^l - C_V^l \cong 9.6 \text{ 卡/度}. \tag{9.103}$$

命 M 是分子量, 最后我們得到

$$c^2 = \frac{RT_b}{M}\left(101.6 - 82.4\,\frac{T}{T_b}\right)\frac{C_p^l}{C_p^l - 9.6}. \tag{9.104}$$

声速的計算值和观測值的比較表示在表 9.11 中. 可以看出, 除 CS_2 外, (9.104) 預期的声速值与实驗值的差别不超过 1 %. 这一精确度是可以想象的, 因为 (9.104)

---

1) S. D. Hamann, *Transactions of the Faraday Society*, 48 (2) (1952), 303—307.

表 9.11. 正常液体的声速

液体	分子式	分子量	T_b(°K)	T(°K)	C_p^l (卡/度)	$c_{计算}\times10^{-5}$ (厘米/秒)	$c_{经验}\times10^{-5}$ (厘米/秒)
苯	C_6H_6	78.11	353.3	290.2	39.8	1.176	1.166
二硫化碳	CS_2	76.15	319.7	288.2	18.2	1.350	1.161
氯仿	$CHCl_3$	119.39	334.5	288.2	27.9	0.967	0.983
乙醚	$(C_2H_5)_2O$	74.12	307.8	288.2	39.8	1.022	1.032

是用了 C_p^l 和 β 的經驗公式推导出来的. 然而，这个符合也表明了我們的理論的内部一致性. CS_2 的情形可以用 C_p^l 的十分低的实驗値部分地来解释. 表 9.10 指出，CS_2 的 C_p^l 的理論値相当大. 假定如此，CS_2 的声速計算値将更低，而与实驗数据将符合得較好. 因此可以公正地說，(9.104) 是計算正常液体声速的方便而准确的公式. 因为 C_p^l 随温度增加，(9.104)指出声速将随温度升高而减少. 正常液体的这一行为与气态相反，后者的声速随温度升高而增加.

9.15. 气体在高温高压下的性質

我們現在来研究林納德-瓊斯及德文沙理論对高压气体的应用. 首先，这里所謂的高压气体是指密度約等于液相或固相时的气体，也就是說，参数 V/V^* 近于 1 的情况. 这是因为我們在 § 9.8 和 § 9.9 里都曾經指出，林納德-瓊斯及德文沙的理論只适用于 V/V^* 近于 1 的情况. 如果 V/V^* 近于 2，那么在分子的排列中就出現非常重要的空位，理論計算就不能代表实际情况了. 但是具体計算时还是有困难的：参数 V/V^* 近于 1 的气体，其温度就有几千度，那么参数 A^*/kT 的数値就近于 1，因而 § 9.10 里用的变数 $s=\dfrac{A^*}{kT}\left(\dfrac{V^*}{V}\right)^4$ 就不是一个很大的变数，而是一个数量級为 1 的变数. 这样一来，我們对 g, g_m, g_l 等主要理論函数就不能用漸近展开的方法去計算. 而另一方面，s 又不是非常小的数，所以也不能用正冪級展开的方法去計算 g, g_m, g_l 等函数. 如果要精确的数値，那么我們只能直接引用象以前談到的温托夫等人的数値表格. 但是数値表格用起来毕竟不簡便，我們将在这一节里提出以这数値解为基础的簡便公式.

在提出这个簡便公式之前，我們先看一看高温高压气体的物态方程到底該有什么样的形式. 在高温非常高的时候，也就是当 $T\to\infty$ 的时候，分子运动的速度也是非常大的，那么分子相互撞击的速度也是非常大的，撞击的能量也很大. 我們知道，不論是依照林納德-瓊斯分子作用势，或是依照一般的分子相互作用理論（見第八章

§8.7)，撞击得越厉害，在撞击过程中分子的最小接近距离也就越小，即出现分子的“弹性”．因此在 $T\to\infty$ 的时候，分子的“有效”直径一定趋向于零．这就是說，当 $T\to\infty$ 的时候，气体又一次成为理想气体而 $PV/kT\to 1$．由这个論証，高温高压气体的物态方程应該是

$$\frac{PV}{kT}=1+f\left(\frac{T}{\Theta_l},\frac{V}{V^*}\right), \tag{9.105}$$

其中 Θ_l 是分子相互作用的特性温度[見公式(9.43)]，而 $V^*=D^3$，D 为林納德-琼斯作用势里的分子直径．而当 $T/\Theta_l\to\infty$ 的时候，$f\to 0$．

利用温托夫等人求得的林納德-琼斯及德文沙理論的数值解，我們发現，公式(9.105)的关系，在 V/V^* 近于1，而在 T/Θ_l 很大的情况下，即高压高温情况下，可以进一步加以簡化，用一新变数 ζ 来概括 T/Θ_l 和 V/V^* 两个变数，即

$$\zeta=(T/\Theta_l)^{1/6}\left(\frac{V}{V^*}\right). \tag{9.106}$$

而公式(9.105)为

$$\frac{PV}{kT}=1+\frac{1}{0.278\zeta-0.177}, \tag{9.107}$$

这个公式的精确度不太低，在 V/V^* 从 0.8—2.8 及 T/Θ_l 从 10—400 这一范围内，相对于温托夫等人的表列数值誤差不大于10%．不但如此，而且当 V/V^* 很大的时候，公式(9.107)簡化为

$$\frac{PV}{kT}=1+\frac{1}{0.278\zeta}=1+3.594(T/\Theta_l)^{-1/6}\left(\frac{V}{V^*}\right)^{-1}. \tag{9.108}$$

而依照第八章中的第二維里系数理論，在 V/V^* 大的情况下，可以只取第二維里系数展开式(見公式 8.82)的第一項，因此

$$\frac{PV}{kT}=1+\frac{2\sqrt{2}\pi}{3}\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)(T/\Theta_l)^{-\frac{1}{4}}(V/V^*)^{-1}=1+3.630\left(\frac{T}{\Theta_l}\right)^{-\frac{1}{4}}\left(\frac{V}{V^*}\right)^{-1}\cdots. \tag{9.109}$$

比較公式(9.108)及(9.109)，我們看到近似公式就是在大容积的情况下也同精确的維里系数公式具有同一形式，只差 (T/Θ_l) 的冪級．因此我們認为簡便公式(9.107)虽然主要是为了高温高压，但在高温低压情况下也不是不能使用的．

有了公式(9.107)和驗証了它在低压下不太大的誤差程度，我們現在可以来計算高压高温气体的各种性質了． 因为在这种計算里，我們必須把由公式(9.107)得来的量对 V/V^* 积分，并把积分的上限推到 $V/V^*\to\infty$，那么只要公式(9.107)在

$V/V^* \to \infty$ 时的誤差不太大，这样的作法是允許的．首先，根据一般的热力学定理，

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P,$$

把公式(9.107)代入上式，

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -\frac{kT}{V}\frac{0.278\zeta}{(0.278\zeta - 0.177)^2}.$$

如果 E_∞ 代表 $V/V^* \to \infty$ 时的每个分子的平均能量，即理想气体的分子平均能量，那么将上式积分，就得到

$$E(V,T) - E_\infty(T) = \frac{kT}{6}\frac{1}{0.278\zeta - 0.177}. \tag{9.110}$$

用这个公式計算出来的結果也曾和温托夫等人的表列数值对照过，証明在高温高压情况下，誤差不大于 10%．

再如焓 H，也可以用同样的方法来計算：

$$dH = dE + d(PV),$$

也就是說，

$$d[H(V,T) - H_\infty(T)] = d[E(V,T) - E_\infty(T)] + d(PV - kT).$$

因此，用以上的公式，我們得到

$$H(V,T) - H_\infty(T) = E(V,T) - E_\infty(T) + kT\frac{1}{0.278\zeta - 0.177} =$$

$$= \frac{7}{6}kT\frac{1}{0.278\zeta - 0.177} = 7[E(V,T) - E_\infty(T)]. \tag{9.111}$$

如果把公式(9.110)和(9.111)对温度 T 微分，我們就得到定容和定压比热 C_V 和 C_P：

$$C_V(V,T) - C_{V_\infty}(T) = \frac{k}{6}\frac{0.2317\zeta - 0.177}{(0.278\zeta - 0.177)^2}, \tag{9.112}$$

$$C_P(V,T) - C_{P_\infty}(T) = \frac{7k}{6}\frac{0.2317\zeta - 0.177}{(0.278\zeta - 0.177)^2}. \tag{9.113}$$

而最后熵 s 的公式是

$$s(V,T) - s_\infty(V,T) = \frac{k}{6}\frac{1}{0.278\zeta - 0.177} - \frac{k}{0.177}\ln\left(\frac{0.278\zeta}{0.278\zeta - 0.177}\right). \tag{9.114}$$

公式(9.112)，(9.113)和(9.114)的精确度可能不如公式(9.110)和(9.111)的高，这是因为我們把一个近似公式加以微分的原故，誤差可能加大．但这些公式使用起来

很方便,而且它們之間具有內在的一致性.

値得指出的是:从公式(9.112)和(9.113),我們可以看到,在高温高压情况下,比热的比值 C_P/C_V 是相当大的,大于低压时的最大可能值 1.67;有时 C_P/C_V 可以大于 3.

9.16. 液体和稠密气体的更精确的理论

由已知的分子性质計算液体和稠密气体热力学性质的問題,主要是計算由(9.2)所定义的位形势能的配分函数 $\Omega(T)$. 我們引入各种模型用来充当有关系集的一些特殊类型的状态的实际处境,不能期望它們在构成特殊模型的范围以外还是正确的. 例如可以看出,林納德-瓊斯和德文沙理論在接近臨界态时是不正确的. 对于低密度的气体,它的确是不能令人满意的,因为所采用的模型对于計算在这样一些态中的分子处在高度无規則运动来說是太有序或者是太缺乏伸縮性了. 更精确的液体和稠密气体理論的目的是:企图包括系集物理状态的全部范围. 它是由寇克伍德(Kirkwood)[1],波恩和格林(Green)[2],梅耶[3]以及伊溤(Yvon)[4]所发展起来的. 因为这項研究尚未定型,我們将不討論这些困难的理論,而只給出一个极簡单的概况.

在这些理論中,分子間的吸引和排斥是球面对称的,于是我們定义函数 $g(r)$ 如下. 对于任何一对分子,在距离 r 和 $r+dr$ 之間找到它們的几率是

$$4\pi r^2 g(r)\,dr,$$

$g(r)$ 可由X射綫的散射方法从实驗上加以决定. 实际上,它是散射底片的显象密度計描迹的福里哀变换. 如果和以前一样,$\epsilon(r)$ 是分子間的作用势能,于是这些理論指出物态方程为

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{2\pi N}{3VkT}\int_0^\infty r^3 \frac{d\epsilon}{dr} g(r)\,dr. \tag{9.115}$$

能量 E 为

$$\frac{E - E^{\rm int}}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{2\pi N}{VkT}\int_0^\infty r^2 \epsilon(r) g(r)\,dr, \tag{9.116}$$

其中 $E^{\rm int}$ 是分子內能(轉动和振动能).

現在理論的中心問題是由分子間相互作用定律决定 $g(r)$. 这里曾經作了某些

1) Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 300.

2) Born and Green, *Proc. Roy. Soc.* (A), **188** (1946), 10.

3) Mayer, *J. Chem. Phys.*, **15** (1947), 187.

4) Yvon, "Actualités scientifiques et industrielles", Hermann et cie, Paris, 1935, p. 203.

表 9.12. 刚性球分子

λ	$g_1(\lambda)$	V/V_0 (寇克伍德)	V/V_0 (波恩-格林和伊馮)
5	1.45	4.74	5.15
10	1.80	2.83	3.20
20	2.36	1.78	2.10
27.4	2.66	1.45	1.73
33	2.85	1.29	1.53
34.8	2.90	1.24	1.48

近似，其目的是为了避免使問題轉向去解一个无穷系列的积分微分方程組。在寇克伍德理論中采用了与波恩-格林和伊馮的理論不同的近似，然而在数值上的差别是小的。除了刚性球分子的情形之外[1]，在任何一种情形中，实际計算是很困难的。在这个簡单情况下，物态方程是

$$\frac{PV}{NkT}=1+\frac{2\pi\sqrt{2}}{3}\left(\frac{V}{V_0}\right)g_1(\lambda), \tag{9.117}$$

其中 $V_0=Na^3/\sqrt{2}$，a 是分子直径，V_0 是密排刚性球体的体积。$g_1(\lambda)$只是(V/V_0)的函数，如表 9.12 所指出的那样。PV/NkT 与温度无关的事实曾由采文齐(Zwanzig)[2]解释为实际物态方程的高温极限，但是这个說法不一定是有理由的，因为实际上分子不是刚性的圓球，而是有弹性的圓球。在高温极限时，分子的有效大小也会趋向于零，而成为理想气体，$\frac{pV}{NkT}$ 还是应該趋向于 1。这情况我們在上一节里已經說明了。

1) Kirkwood, Maun and Alder, *J. Chem. Phys.*, **18** (1950), 1040.
2) Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954), 1420.

第十章　輸运过程的一般理論

在前几章中，我們所考虑的仅仅是在热平衡时物质的宏观性质；标志这种热平衡的特点，首先是在整个物质上具有均匀的温度．然而在自然界里，平衡毕竟是一种个别的状态，更多的是不平衡状态，如果說在整体上温度是不均匀的，那么物质就不是处在平衡状态下，而且按照平常的經驗，有一股热流从温度高的部分流向温度低的部分．換句話說，在物质的各部分之間有能量的輸运．平常的經驗也告訴我們，在能量輸运和非平衡态之間的特征关系是整个物质中能量輸运率和温度陡度的关系．并且因为它是一个率，所以一定要經过一个过程．而且事实上，在宏观上只有不可逆过程能够发生，这种观察到的能量輸运就必然是一个不可逆过程．这种观察可以推广到离开热平衡的均匀态的任何一个偏差上去，例如，如果在物质中存在着某类分子的浓度陡度，那么就存在着那类分子的輸运率，也就是它的扩散率．除此之外，还能够有交扰效应存在，象由于浓度陡度所引起的能量輸运和由于温度不均匀性所引起的扩散．这一章和下一章的目的就是要討論不是处在热平衡情况下物质中的这样一些輸运过程．

在前几章中我們关于物质在平衡状态下的宏观性质的討論基础是統計力学．这些統計力学原理，当物质在热平衡或非平衡状态时都同样可以应用．然而物质在非平衡时候的性质，还沒有較大規模地用統計力学的方法去进行研究，这是因为其中含有一些困难．另一个不同的道路是物质运动論的方法，它更为有用些．这种理論能够把輸运率和描写物质的变数的陡度通过該物质組分的分子性质联系起来．因此我們也将着重这种运动論的处理方法．虽然如此，在这一章里，我們还要介紹一种建立在統計力学的观点上的輸运过程的一般理論，即所謂不可逆过程热力学[1]，来先使讀者对輸运过程有一个概括的認識．

10.1. 离开热平衡的小偏差

在目前，不可逆过程热力学仅限于体系的态离热平衡有小偏差的情形．在下一节里，我們将看到这种理論表示中的小偏差的限度是如何出现的．但是在这里，我們必

---

1) 例如参看德・格魯脫，"不可逆过程热力学"，科学出版社，1960．

須更精确地說明所謂离热平衡的小偏差到底具有什么意义。很明显，由于对处在不平衡状态的大块物质不断分成愈来愈小的部分，在每一部分之中不均匀性的变化能够变得愈来愈小。这样一来，我們看到有一方法把一个处在非热平衡的体系（因此是处在非均匀态的）化为一羣数目众多的处在热力学上是均匀态的部分体系。但是分成愈来愈小部分的这个分割是不能无限制进行到底的。这个限制是：在每一个被分割过的部分中，个别子系的数目，譬如說分子的数目，必須足够大，使得热力学的基本的統計处理是可能的。因此在物質中温度T的陡度，譬如說一个在非平衡情况下的气体必須是：在一个包含譬如說一百万个分子的体积中，最大的温度差ΔT比起平均温度T本身而言是小得可以忽略的。这样一个包含有一百万个分子的体积单元，其代表长度可以推出就是所謂分子平均自由路程，也就是一个分子在气体中两次"碰撞"所走过的距离。因此，这較小的不均匀性，或离热平衡的小偏差概念，对于气状大块物质而言，能够精确地描述如下：在一个分子平均自由路程数量級的距离内，任何一个热力学变数的相对变化必須是小的。

当离热平衡是小偏差的条件被滿足以后，我們就能够說局部地区物質可以看作或者几乎是处于热平衡的。因此它說明了用普通热力学方法局部地描写該物質是正当的。这是不可逆过程热力学中基本的概念。我們将多次应用这个概念建立起不可逆过程热力学的基本定律。

10.2. 昂塞格（Onsager）对易关系

不可逆过程热力学中一个十分重要的定律是昂塞格对易关系。昂塞格論証[1]的基本观念是：借助于一个接近平衡体系的涨落統計力学，来联系宏观和微观性質。于是它指出不必依賴任何一种特别的动力模型来給出輸运方程。在給出昂塞格对易关系的証明之前，有三方面必須考虑到。前两个方面是和一般統計力学有关的，即涨落理論和微观可逆性。第三方面是关于涨落的回归指出，离热平衡的偏差应当是小的。

昂塞格理論形成的第一个支柱是涨落理論。考虑一个絕热孤立体系。为了描写它的热力学态，我們选用一系列特征参数离开它們的热平衡值的偏离值

$$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \cdots, \alpha_n, \tag{10.1}$$

这里n最后可以变为无穷。这些变数可以是局部的温度、压力、密度等（正如在每一宏观理論中一样，它們的数目在一定程度上是可以任意选择的，特别我們也能够选择

1) Onsager, *Phys. Rev.*, **37** (1931), 405; **38** (1931), 2265.

連續变化参数；这是变数个数为无穷的情形之一）。这里所用的态变数 α_i 是定义作离开平衡值的偏离值，因此在热平衡时它們是零。在平衡的状态下，熵具有极大值，因此能把熵离其平衡值的偏差写成一个二次式：

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n} g_{ik}\alpha_i\alpha_k, \tag{10.2}$$

其中 g_{ik} 是恆正的．按照波尔兹曼引进的熵的概念（这在 § 4.21 中已經提到过），熵是波尔兹曼常数 k 和几率对数的乘积．那末在我們所考虑的体系中，出現态变数值处在 α_1 和 $\alpha_1 + d\alpha_1$，α_2 和 $\alpha_2 + d\alpha_2$ 等之間的状态的几率 P 应当和用熵的偏离值 ΔS 除以波尔兹曼常数 k 作为指数的指数函数成正比，即

$$P\,d\alpha_1\cdots d\alpha_n = \frac{\exp(\Delta S/k)d\alpha_1\cdots d\alpha_n}{\int\cdots\int\exp(\Delta S/k)d\alpha_1\cdots d\alpha_n}. \tag{10.3}$$

在右边引入的分母是为了使得在整个位形空間的 P 的积分归一化．为了計算方便起見，我們引进下列参数的綫性組合：

$$X_i = T\frac{\partial\Delta S}{\partial\alpha_i} = -T\sum_{k=1}^{n} g_{ik}\alpha_k \qquad (i = 1, 2, \cdots, n). \tag{10.4}$$

从这些方程解出 α_i，我們得到

$$\alpha_i = -\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n} g_{ik}^{-1}X_k, \tag{10.5}$$

其中 g_{ik}^{-1} 是 g_{ik} 的倒易矩陣．

用（10.3）所描写的每一态的几率，我們能够計算任何一个以 α 为变数的函数的平均值．特别我們能够計算 α_iX_j 的平均值：

$$\overline{\alpha_iX_j} = \int\cdots\int\alpha_iX_jP\,d\alpha_1\cdots d\alpha_n \tag{10.6}$$

由于利用（10.3）和（10.4），上式可为下式所代替：

$$\overline{\alpha_iX_j} = k\int\cdots\int\alpha_i\frac{\partial\ln P}{\partial\alpha_j}P\,d\alpha_1d\alpha_2\cdots d\alpha_n =$$

$$= kT\int\cdots\int d\alpha_1\cdots d\alpha_{j-1}d\alpha_{j+1}\cdots d\alpha_n\int\alpha_i\frac{\partial P}{\partial\alpha_j}d\alpha_j.$$

利用分部积分，

$$\int\alpha_i\frac{\partial P}{\partial\alpha_j}d\alpha_j = [\alpha_iP] - \int P\frac{\partial\alpha_i}{\partial\alpha_j}d\alpha_j.$$

現在因为 ΔS 是恆負的，P 在积分极限处指数地趋于零，因此在分部积分中第一項是

零．而且

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial \alpha_j} = \delta_{ij} \quad (=0,\ i \neq j;\ =1,\ i=j),$$

因此

$$\overline{\alpha_i X_j} = -kT\int\cdots\int d\alpha_1\cdots d\alpha_{j-1}d\alpha_{j+1}\cdots d\alpha_n\int P\delta_{ij}d\alpha_j =$$

$$= -kT\delta_{ij}\int\cdots\int P\,d\alpha_1\cdots d\alpha_n.$$

又因为我們的几率 P 是归一化了的，所以积分的值等于 1；从而

$$\overline{\alpha_i X_j} = -kT\delta_{ij}. \tag{10.7}$$

根据"各态历經假說"，这种平均即可考虑为对一个体系的系集求平均，也可看作一单个体系对时間求平均．

公式（10.7）的結果是我們以后所需要的，而其他一些平均可以借助于（10.4）或（10.5）从（10.7）立即得到．如此

$$\overline{X_i X_j} = -T\sum_{k=1}^{n} g_{ik}\overline{\alpha_k X_j} = kT^2 g_{ik}, \tag{10.8}$$

而且

$$\overline{\alpha_i \alpha_j} = -\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n} g_{ik}^{-1}\overline{\alpha_j X_k} = kg_{ik}^{-1}. \tag{10.9}$$

現在我們所討論的仍然是热平衡下的体系，但我們将引进第二个对昂塞格对易关系不可缺少的概念：即微观可逆性的概念．这个概念能利用"相关函数"以下列方式表示出来：

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau)} = \overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t-\tau)}. \tag{10.10}$$

这里所表明的事实是求平均时（也就是对体系在时間上求平均，或者对体系的系集求平均），在热平衡下的体系中，在时間为 t 的 α_i 值和一个处于时間比 t 迟 τ 的 α_j 值之間的相关与 $\alpha_i(t)$ 和时間比 t 早 τ 的 α_j 値之間的相关是相同的．这种关系的基础当然是由于这个事实，即在微观上，一个保守系的运动对时間的轉换是无感覚的．那就是說，当我們把 α_i 和 α_j 作为一个时間的函数描出它的演变，我們就得到一张图．从这张图中我們看到，处在热平衡的体系中，它离开平衡的頻率等于到达平衡的頻率．用 $t'=t-\tau$ 代入（10.10）的右面，我們得到一个变化了的形式如下：

$$\overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau)} = \overline{\alpha_i(t'+\tau)\alpha_j(t')} = \overline{\alpha_i(t+\tau)\alpha_j(t)}. \tag{10.11}$$

我們能够对（10.11）用另一种方法求平均，即首先固定时間 t 时刻的参数值而平均属于时間 $t+\tau$ 时刻的量，随后再平均那被固定了的参数．这些都表示在下面的

公式里:

$$\overline{\alpha_i(t)\overline{\{\alpha_j(t+\tau)\}}_{\alpha_1(t)\cdots\alpha_n(t)}} = \overline{\alpha_j(t)\overline{\{\alpha_i(t+\tau)\}}_{\alpha_1(t)\cdots\alpha_n(t)}}, \qquad (10.12)$$

最上面的一横划也是一个时間平均或系集平均,另外的一横划是当附标的値[也包括 $\alpha_i(t)$和 $\alpha_j(t)$]取固定値时所作的平均. 因此从系集平均的观点来看,它必須考慮作为相应于一些参数 $\alpha_1(t)\cdots\alpha_n(t)$固定时,一个局部相空間平均. 或者从时間平均的观点来看,即参看(10.12)的左端,那就是說,我們专选那些瞬間 t,在那时,体系的 $\alpha_1(t)\cdots\alpha_n(t)$ 値等于固定値; 然后从 t 开始,經过时間 τ 之后,α_j 达到了某一数値. 我們用由这些不同瞬間 t 所得到的 α_j 求平均. (10.12)的一个不同的形式可以由在(10.12)两端减去同样的量得到,

$$\overline{\alpha_i(t)\overline{\{\alpha_j(t+\alpha)-\alpha_j(t)\}}_{\alpha_1(t)\cdots\alpha_n(t)}} = \overline{\alpha_j(t)\overline{\{\alpha_i(t+\tau)-\alpha_i(t)\}}_{\alpha_1(t)\cdots\alpha_n(t)}}. \qquad (10.13)$$

当有一外磁力向量 $\boldsymbol{B}$ (磁感应) 存在时,計算就稍微复杂些. 这个場引起了劳伦兹力:

$$\boldsymbol{F} = e\boldsymbol{V}\times\boldsymbol{B}, \qquad (10.14)$$

这里 e 和 $\boldsymbol{V}$ 是粒子的电荷和速度,而符号 $\times$ 表示向量积. (10.14) 式在微观可逆性的意义上有一种特殊的影响: 当速度轉向时,为了要有相同的力 $\boldsymbol{F}$, 我們必須把磁力也加以轉向,只有这样才能使所有的粒子退回它們以前所走过的路程. 因此,(10.13) 不再成立, 而必須用另一个方程代替, 这方程的左边的 α_j 是 $\boldsymbol{B}$ 的函数, 而右边的 α_i 是 $-\boldsymbol{B}$ 的同样的函数. 当存在科里奥利力时,也发生类似的情况,因为这种力同样和 $\boldsymbol{V}$ 的方向相关.

其实上面的討論所包含的一些直接計算并未超出普通統計力学的方法. 昂萨格在他証明的第三部分引用了一个新的假設,这个假設曾被卡錫米(Casimir)[1]特別強調过. 这个新的假設是: 从統計平均来說, 涨落的衰退过程遵循一般的宏观不可逆过程的唯象定律. 这个假設初看起来似乎感到有些奇怪;但它可以用以下說明来了解: 当参数 α_i 的数目很多时,由(10.3)所計算出来的几率 P,只能当 α 値是某一个特別的組合时才不是很小(趋向于零地小). 换句話說,到达和离开热平衡的涨落在 α 空間中,偏向并集中于一条特别的路程. 在 α 空間的其他一些路程是可能的,但出現几率很小. 現在假如在我們的輸运过程中,这些离开热平衡态的偏差是小的,那么局部地看来,几率分布与由 (10.3) 所給出的热平衡态的几率分布之間将无显著的差别. 因此在 α 空間的那条为体系所爱走的路程也可作为輸运过程的路程. 当然,在輸运过

1) H. B. G. Casimir, *Rev. Mod. Phys.*, **17** (1945), 343.

程中，只有到达热平衡的路程，而沒有离开平衡的；但在这种情况下，到达与离开并无差异，因此关于不可逆输运过程的唯象定律是和在热平衡态周围涨落的定律相同的．因此我們写

$$j_i = \overline{\dot{\alpha}_i} = \sum_{h=1}^{n} L_{ih} X_h \qquad (i = 1, 2, \cdots, n), \tag{10.15}$$

其中我們用一点来表示"对时間求微商"，严格地說，我們应把它考虑为差的商，而且(10.15)应写为

$$\overline{\frac{\alpha_i(t+\tau) - \alpha_i(t)}{\tau}} = \sum_{h}^{n} L_{ih} X_h. \tag{10.16}$$

这里时間間隔 τ 是由下列不等式所限制：

$$\tau_0 \ll \tau \ll \tau_r. \tag{10.17}$$

时間 τ_0 是特征分子时間，例如可以是分子在两次碰撞之間的时間．因为要把統計方程改写成宏观方程，必須滿足(10.17)的第一个不等式，而且"对时間求微商"也必須在这种意义上来理解．但是另一方面，根据昂萨格的假設，τ 和涨落回归时間 τ_r 比較起来仍旧必須是小的，涨落回归时間 τ_r 是这样一个时間，經过这一段时間后会使体系离开平衡的偏差显著減小．

现在把(10.16)代入(10.13)中，我們得

$$\overline{\alpha_i(t) \sum_{h=1}^{n} L_{jh} X_h} = \overline{\alpha_j(t) \sum_{h=1}^{n} L_{ih} X_h}\,. \tag{10.18}$$

但 L_{jh} 和 L_{ih} 是唯象常数，与涨落参数 α 等无关，因而能够置于求平均的运算之外，此后又利用(10.7)，我們得到

$$-kT \sum_{h=1}^{n} L_{jh} \delta_{ih} = -kT \sum_{h=1}^{n} L_{ih} \delta_{jh},$$

或者簡化为

$$L_{ji} = L_{ij} \qquad (i, j = 1, \cdots, n). \tag{10.19}$$

这就是昂萨格对易关系，它表示了联系"通量" J_i 与"广义力" X_k 的矩陣是一个对称矩陣．

当有外磁場 $\boldsymbol{B}$ 时，(10.13)就根据以前所述的方式加以改变．因此我們发现，

$$L_{ji}(\boldsymbol{B}) = L_{ij}(-\boldsymbol{B}), \tag{10.20}$$

这意味着左边作为 $\boldsymbol{B}$ 的函数是和右边作为 $-\boldsymbol{B}$ 的函数是相等的．因此，即使 $i=j$ 时(10.20)也有意义，它表明矩陣的对角綫元素是磁場强度的偶函数．

10.3. 不可逆热力学

現在我們能够得到一个由(10.2)所給出的 ΔS 的"对时間微商"

$$\Delta \dot{S} = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} g_{ik}\dot{\alpha}_i\alpha_k. \tag{10.21}$$

但是利用(10.4),我們能够将上面的方程写成

$$T\Delta \dot{S} = \sum_{i=1}^{n} \dot{\alpha}_i X_i. \tag{10.22}$$

然而我們已經說过,趋向平衡态的不可逆过程的路径不是杂乱无章的,而是十分确定的,我們能够用 $\dot{\alpha} = J_i$ 代替 $\dot{\alpha}_i$,那么 $\Delta\dot{S}$ 是由于不可逆过程所引起的熵的产生率. 我們将用 g 表示它. 于是用(10.15)得

$$Tg = \sum_{i=1}^{n} J_i X_i = \sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} L_{ik}X_iX_k. \tag{10.23}$$

因此如果我們能够用宏观性質計算熵的产生率而不需要真地从統計力学的原則开始工作,那么我們就能够选择适当的通量 J_i 和广义力 X_i. 具有同样下标 i 的"通量" J_i 和"广义力" X_i 称为共軛参数. 在通量和广义力的选择中,存在着一些自由性,因为 g 的表达式可以有若干种方法分解成一些共軛的 J_i 和 X_i 的积. 但是对于所有这些选择,可以証明它們是等价的,而且(10.15)的系数 L_{ik} 之間的昂塞格关系(10.19)和(10.20)是正确的. 这些宏观輸运系数之間的关系一般說来是有很大实用价值的.

因此不可逆热力学的問題就变成这样一个問題,即用宏观热力学函数去計算熵产生率的問題. 当然我們已經有了利用温度、压力、密度、浓度等来描写物理过程的方程,問題是如何引进熵 S,并用一些合适的宏观方程来决定熵的产生率. 因此,就必須了解熵 S 和其他宏观量之間的关系. 对于这种联系不可逆热力学的基本假設是:常用的平衡态的热力学关系对于不平衡态也同样成立:

$$TdS = dE + PdV - \sum \mu dN. \tag{10.24}$$

如果我們用 s, e 和 v 表示比熵、比能和比容,而組元 k 的化学势用 μ_k 表示,組元 k 的浓度用 c_k 表示;于是

$$Tds = de + Pdv - \sum_k \mu_k dc_k. \tag{10.25}$$

目前必須要对这个假設加以說明. 这个假設很重要,因为它涉及了定义处在非平衡的体系的热力学量的問題. 已經有若干作者指出:为了能够在这理論中引进比熵

和温度的概念,体系的系集的統計分布函数必須能展成很快收斂的級数:

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \cdots, \tag{10.26}$$

这里 $f^{(0)}$ 是平衡分布而 $f^{(1)}$ 等是逐次的近似. 这要求滿足这样一些条件:平均自由路程要比容器的尺寸小很多;在一个平均自由路程的距离内,温度、速度或組成的相对变化很小;以及其他一些类似的条件. 这些都是离热平衡有小偏差的普遍条件. 但是剩下的問題是:因为对于輸运过程,正如我們以后将看到的,f 的計算通常是算到 $f^{(1)}$ 就停止了,那么用 $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ 对 (10.24) 和 (10.25) 是否仍然正确呢? 这个判断性工作曾由普里高京[1]做过,他对此做了尽可能定量的計算. 他把基于 (10.24) 和 (10.25) 的热力学理論的結果与建立在恩斯考 (Enskog) 和查普曼 (Chapman) 模型基础上所作出的气体中不可逆过程的分子运动論的結果相比較. (10.25)說明:即使在不平衡的情况下,s 只直接依賴于变数 e, v 和 c_k,而不直接依賴于其陡度. 当然这些陡度是在体系中每一点出現的,因此这些陡度只能間接地进入我們的热力学理論. 普里高京对恩斯考-查普曼的运动論模型做了完整的計算,其中計及了 (10.26) 的第三級近似 $f^{(2)}$. 結果是用 $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ 的分子运动論和热力学方法給出同样的結果,但是如果考虑到 $f^{(2)}$,比熵的計算就直接依賴于陡度. 因此我們知道,这里的不可逆过程热力学的使用范围是有一定界限的,在此界限内它才是正确的;滿足这个界限的要求是:輸运現象可以利用統計分布函数 $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ 来描写,并且化学反应也慢到不足以过度扰乱每一个組元的平衡統計分布函数. 有很大部分現象是能滿足这个条件的,因而可以用这里所提出的不可逆过程热力学来处理;但同样也可以看出,那些要求 $f^{(2)}$ 或更高級項来描写的現象,例如稀薄气体的运动,那就不是我們在这里所陈述的理論所能处理的.

10.4. 固体中的热传导

作为不可逆过程热力学应用到輸运过程中去的一个簡单例子,我們考虑在各向异性固体中(譬如說单晶体中)的热传导問題. 如果 ρ 是固体密度,$\boldsymbol{q}$ 是热通量向量,那么作为一个很好的近似,在这样一个不可压縮的物质的能量方程是

$$\rho \frac{\partial E}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{q} = 0. \tag{10.27}$$

在这种簡单的情形下,热力学函数 E 和 S 之間的关系是

1) I. Prigogine, "Étude thermodynamique des process irréversibles" (Thesis), Dunod, Paris and Desoer, Liège, 1947

$$dS = \frac{dE}{dT}. \tag{10.28}$$

将(10.28)代入(10.27),我們有

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{T} \rho \frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \boldsymbol{q}. \tag{10.29}$$

但是

$$\nabla \cdot \frac{\boldsymbol{q}}{T} = \frac{1}{T} \nabla \cdot \boldsymbol{q} + \boldsymbol{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T} \nabla \cdot \boldsymbol{q} - \frac{\boldsymbol{q}}{T^2} \cdot \nabla T;$$

从(10.29)和上面方程中消去 $\frac{1}{T} \nabla \cdot \boldsymbol{q}$, 我們得到

$$g = \rho \frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{\boldsymbol{q}}{T}\right) = -\frac{\boldsymbol{q}}{T^2} \cdot \nabla T. \tag{10.30}$$

因为 $\boldsymbol{q}$ 是热通量向量,因此 $\boldsymbol{q}/T$ 是熵通量向量,也就是每单位时間通过每单位面积的熵的流动;而 $\nabla \cdot (\boldsymbol{q}/T)$ 是每单位时間单位体积的熵的淨外流,$\rho \frac{\partial S}{\partial t}$ 是每单位时間的熵的局部增加率.所以这两項之和 g 是单位时間单位体积的熵的总产生或增加,因此

$$Tg = \sum_i J_i X_i = -\frac{\boldsymbol{q}}{T} \cdot \nabla T = \boldsymbol{q} \cdot \nabla \left(\ln \frac{1}{T}\right); \tag{10.31}$$

可見熵产生率的結果很容易把通量 J_i 和广义力 X_i 联系起來. 通量 J_i 是沿 x_1, x_2 和 x_3 軸的三个分量 q_1, q_2, q_3. 广义力是温度陡度的分量 $\frac{\partial}{\partial x_1}\left(\ln \frac{1}{T}\right)$, $\frac{\partial}{\partial x_2}\left(\ln \frac{1}{T}\right)$, $\frac{\partial}{\partial x_3}\left(\ln \frac{1}{T}\right)$. 因为通量永远和温度陡度反向,$g$ 永远是正的;于是它满足我們的普遍要求.

現在我們能够引进輸运过程的綫性定律如下:

$$q_i = \sum_{k=1}^{3} L_{ik} \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\ln \frac{1}{T}\right) = -\sum_{k=1}^{3} \kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \tag{10.32}$$

其中 L_{ik} 是昂塞格的唯象系数,而 κ_{ik} 是慣常的热传导系数. 它們很明显地由下列关系式表示:

$$\frac{1}{T} L_{ik} = \kappa_{ik}, \tag{10.33}$$

它們都可以是热力学参数的函数,不过在这里,唯一的热力学参数是温度 T,因此 L_{ik} 和 κ_{ik} 一般說來将是 T 的函数. 昂塞格的对易定理,公式(10.19),指出

$$\kappa_{ik} = \kappa_{ki} \tag{10.34}$$

这就意味着对于一般各向异性的材料而言，由于 x_k 方向的温度陡度所引起的在 x_i 方向的热通量系数是等于由于 x_i 方向温度陡度所引起的在 x_k 方向的热通量系数．这些关系可以利用对单晶体所作的試驗来証实．对于各向同性的材料，在坐标轉动和鏡反射下 κ_{ik} 是不变的，也就是說各向同性体的 κ_{ik} 应为一常数 κ，即

$$\kappa_{ik}=\kappa\cdot\delta_{ik}. \tag{10.35}$$

那么(10.34)自动被满足了．

10.5. 各向同性物質中的普遍輸运过程

对于气态或液态物質以及不定向的多晶体，其宏观性質必然是各向同性的．对于各向同性物質，"通量"和"广义力"之間的联系可以大大地簡化，正如上节关于各向同性固体的热传导系数的(10.35)所表明的．在这一节里，我們将討論在这样一个各向同性流体中的輸运过程．描写这样一个体系的宏观变数是各种不同化学組元的克分子数密度 n_i，质量平均速度 $\boldsymbol{V}$ 和温度 T．这些变数在空間的每一点上和每一瞬时都是已知的．因此它們是坐标向量 $\boldsymbol{r}$ 和时間 t 的函数．于是我們得到每一組元的連續性方程如下：

$$\frac{Dn_i}{Dt}=\frac{\partial n_i}{\partial t}+\boldsymbol{V}\cdot\nabla n_i=-n_i\nabla\cdot\boldsymbol{V}-\nabla\cdot(n_i\boldsymbol{V}_i)+K_i, \tag{10.36}$$

其中 $\boldsymbol{V}_i$ 是第 i 类組元的扩散速度，而 K_i 是第 i 类組元每单位体积单位时間的生成率．D/Dt 是通常"实质微商"的符号，意味着跟着一个以速度 $\boldsymbol{V}$ 移动着的流体元的时間变化率．整体的連續性方程可以从(10.36)利用对 i 求和得到，因此

$$\frac{D\rho}{Dt}=\frac{\partial\rho}{\partial t}+\boldsymbol{V}\cdot\nabla\rho=-\rho\nabla\cdot\boldsymbol{V}, \tag{10.37}$$

这里 ρ 是該物質的密度．运动方程是

$$\frac{D\boldsymbol{V}}{Dt}=\frac{\partial\boldsymbol{V}}{\partial t}+\boldsymbol{V}\cdot\nabla\boldsymbol{V}=-\frac{1}{\rho}\nabla\cdot\boldsymbol{\pi}+\frac{1}{\rho}\sum_i n_i\boldsymbol{X}_i, \tag{10.38}$$

$\boldsymbol{\pi}$ 是压力张量，$\boldsymbol{X}_i$ 是有关于一个第 i 类分子的外作用力向量．如果 U 目前是单位质量物質的能量，那么能量方程是

$$\frac{DU}{Dt}=\frac{\partial U}{\partial t}+(\boldsymbol{V}\cdot\nabla U)=-\frac{1}{\rho}\nabla\cdot(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}_R)-\frac{1}{\rho}\boldsymbol{\pi}:\nabla\boldsymbol{V}+\frac{1}{\rho}\sum_i n_i\boldsymbol{V}_i\cdot\boldsymbol{X}_i, \tag{10.39}$$

这里 $\boldsymbol{q}$ 是由于分子能量迁移而引起的热通量向量，而 $\boldsymbol{q}_R$ 是由于輻射能迁移所引起的热通量向量．带两点的乘积是两个张量的标量积，如果两个张量 **A** 和 **B** 的分量是

A_{ij} 和 B_{ji}，其中 i、$j=1$、2、3，那么两点乘积是

$$\mathbf{A}:\mathbf{B}=\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}A_{ij}B_{ji}.$$

这些方程的意义如下：注意(10.36)，可知第 i 类組元数密度变化有三种原因，右面的第一項指出是由于流体的膨胀，第二項代表的变化是由于扩散过程，而第三項代表的变化是由于化学反应所导致的第 i 类組元的产生。根据(10.37)，密度变化仅仅是由于流体膨胀而已。(10.38)說明，流体的加速度是由于压力张量的陡度和外力作用在每个各种类型組元的分子上所引起的。压力张量 $\boldsymbol{\pi}$ 能够分成一个流体静压力 P 和一个粘性压力张量 $\mathbf{p}$、

$$\boldsymbol{\pi}=P\mathbf{u}+\mathbf{p}, \tag{10.40}$$

其中 $\mathbf{u}$ 是单位张量：

$$\mathbf{u}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}. \tag{10.41}$$

根据(10.39)，内能的变化有下面一些原因：右边第一項代表由于包括輻射效应的能量通量所引起的变化，第二項代表的变化是由于压力张量作功所引起的，而第三項描写的变化是由于扩散分子克服外力作功所引起的。

自然，我們要从这些宏观方程計算出来的是每单位体积的熵的增加 g。为了达到这个目的，我們先引入每单位質量的熵 S 和熵的通量向量 $\boldsymbol{\sigma}$，那么我們有

$$\rho\frac{DS}{Dt}=\rho\frac{\partial S}{\partial t}+\rho\boldsymbol{V}\cdot\nabla S=-\nabla\cdot\boldsymbol{\sigma}+g. \tag{10.42}$$

(10.25)目前能够写成

$$TdS=dU+Pd\left(\frac{1}{\rho}\right)-\sum_i\mu_i d\left(\frac{n_i}{\rho}\right), \tag{10.43}$$

μ_i 是第 i 类組元的每克分子偏势，即化学势；或者我們可以写成

$$T\frac{DS}{Dt}=\frac{DU}{Dt}+p\frac{D(1/\rho)}{Dt}-\sum_i\mu_i\frac{D(n_i/\rho)}{Dt}. \tag{10.44}$$

我們能够利用(10.36)到(10.39)来計算(10.44)右端所有的微商。那么我們就找到下列关于 $\boldsymbol{\sigma}$ 向量和 g 的表示式：

$$\boldsymbol{\sigma}=\frac{1}{T}\left\{(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}_R)-\sum_i n_i\mu_i\boldsymbol{V}_i\right\}, \tag{10.45}$$

$$g = -\frac{1}{T^2}[(\boldsymbol{q} + \boldsymbol{q}_R)\cdot\nabla T] - \frac{1}{T}[\mathbf{p}:\nabla \boldsymbol{V}] -$$

$$- \sum_i n_i\left[\boldsymbol{V}_i \cdot \left\{\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right) - \frac{\boldsymbol{X}_i}{T}\right\}\right] - \frac{1}{T}\sum_i \mu_i K_i. \tag{10.46}$$

現在让我們再把量 $\boldsymbol{\sigma}$ 和 g 的表示式写成更方便的形式:

向量 $\boldsymbol{\sigma}$ 代表熵的可逆通量. 由下面的論証即可看出,这是很合理的. 总能量通量 $\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}_R$ 可以写成两項之和:

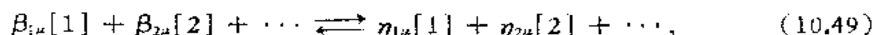
$$\boldsymbol{q} + \boldsymbol{q}_R = \boldsymbol{\epsilon} + \sum_i n_i H_i \boldsymbol{V}_i. \tag{10.47}$$

其中 H_i 是第 i 类組元的克分子焓, 第二項是扩散过程所伴随的能量通量, $\boldsymbol{\epsilon}$(它是由上述方程定义的)是热能通量. 从(10.45)和(10.47),导出

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\boldsymbol{\epsilon}}{T} + \sum_i n_i S_i \boldsymbol{V}_i, \tag{10.48}$$

其中 S_i 是第 i 类組元的克分子熵. 在这式子里,我們看出, $\boldsymbol{\sigma}$ 是两項之和,第一項是由于热流动所引起的熵的可逆流动;第二項是扩散过程所伴随的流动.

当我們引进关于各类分子生成率 K_i 的表示式后,每单位体积不可逆熵产生率 g 可以改写. 一个具有化学反应的混合物,其化学动力学可以利用一組化学反应来描写,而且可用符号表示如下:



$$\beta_{1\mu}[1] + \beta_{2\mu}[2] + \cdots \rightleftarrows \eta_{1\mu}[1] + \eta_{2\mu}[2] + \cdots, \tag{10.49}$$

$\beta_{i\mu}$ 和 $\eta_{i\mu}$ 是整数,而 $[i]$ 表示第 i 类組元. 令第 μ 个反应中向右反应的速率常数是 k_μ, 向左反应的速率常数是 k'_μ, 則向右反应的速率是

$$k_\mu f_1^{\beta_{1\mu}} f_2^{\beta_{2\mu}}\cdots, \tag{10.50}$$

其中 f_i 是組元 i 的活度,对于向左的反应可应用一个相类似的表示式. 那么在第 μ 个化学反应中, i 类分子的总生成率是

$$K_i = \sum_\mu (\eta_{i\mu} - \beta_{i\mu})[k_\mu f_1^{\beta_{1\mu}} f_2^{\beta_{2\mu}}\cdots - k'_\mu f_1^{\eta_{1\mu}} f_2^{\eta_{2\mu}}\cdots]. \tag{10.51}$$

让我們現在定义化学亲合势 Y_μ 和第 μ 个反应的淨率 r_μ 如下:

$$Y_\mu = -\sum_i (\eta_{i\mu} - \beta_{i\mu})\mu_i, \tag{10.52}$$

$$r_\mu = (k_\mu f_1^{\beta_{1\mu}} f_2^{\beta_{2\mu}}\cdots - k'_\mu f_1^{\eta_{1\mu}} f_2^{\eta_{2\mu}}\cdots). \tag{10.53}$$

于是根据(10.46),由于化学反应引起的熵的产生率是

$$-\frac{1}{T}\sum_i \mu_i K_i = \frac{1}{T}\sum_\mu r_\mu Y_\mu. \tag{10.54}$$

当我們把此式和由(10.47)所給出的关于能量的表达式代入方程(10.46)后，我們得到这样的結果：

$$g=-\frac{1}{T}\sum_i(\boldsymbol{j}_i\cdot\boldsymbol{A}_i)-\frac{1}{T}\{\mathbf{p}:\nabla\boldsymbol{V}\}-\frac{1}{T^2}(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\nabla T)+\frac{1}{T}\sum_\mu r_\mu Y_\mu,\quad(10.55)$$

其中 $\boldsymbol{j}_i=n_i m_i\boldsymbol{V}_i$ 是 i 类組元質量通量(m_i 是一个第 i 类分子的質量)，而 $\boldsymbol{A}_i$ 是

$$\boldsymbol{A}_i=\frac{1}{m_i}\nabla\mu_i+\frac{S_i}{m_i}\nabla T-\frac{\boldsymbol{X}_i}{m_i}.\quad(10.56)$$

目前 μ_i 和体系的状态有关，而且具体地可以考虑作为一个 T, P 和 n_j 的函数. 对于 T 和 P 的偏微商，可以利用下面热力学关系来換算：

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j}=-S_i\quad\text{和}\quad\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j}=V_i,$$

这里 V_i 是偏克分子体积. 于是

$$\boldsymbol{A}_i=\frac{1}{m_i}\sum_j\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,P}\nabla n_j+\frac{V_i}{m_i}\nabla P-\frac{1}{m_i}\boldsymbol{X}_i.\quad(10.57)$$

由(10.55)看出，不可逆熵产生率是四項之和：第一項是由于扩散，第二項是由于分子动量的迁移，第三項是由于能量迁移而第四項是由于化学反应. 这方程的形式使我們可以直接应用不可逆热力学的原理去分析輸运过程，在下一节里我們将要这样做.

10.6. 流体中輸运过程的唯象定律

从(10.55)，很容易根据(10.23)的要求作出通量 J_i 和广义力 X_i 的选择. 因此我們可以把通量和广义力列成表 10.1. $\mathbf{p}$ 是压力张量 $\boldsymbol{\pi}$ 与流体静压力之差，而且是由于輸运过程所引起的負的应力张量. 我們注意到，正常的能量通量不是热传导 $\boldsymbol{q}$ 和热輻射 $\boldsymbol{q}_R$ 之和而是 $\boldsymbol{\epsilon}$，后者就是和 $\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}_R$ 与由于扩散所引起的焓的輸运 $\sum_i n_i H_i\boldsymbol{V}_i$ 之

表 10.1. 通量和广义力

通量		广义力	
名称	表示式	名称	表示式
i 的质量扩散率	$\boldsymbol{j}_i=n_i m_i\boldsymbol{V}_i$	"浓度陡度"	$-\boldsymbol{A}_i$[方程(10.57)]
应力(压力)张量	$\mathbf{p}=\boldsymbol{\pi}-P\mathbf{u}$	速度陡度	$-\nabla\boldsymbol{V}$
热通量	$\boldsymbol{\epsilon}=\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}_R-\sum_i n_i H_i\boldsymbol{V}_i$	温度陡度	$-\frac{1}{T}\nabla T$
淨反应率(10.53)	r_μ	化学亲合势	Y_μ[方程(10.52)]

差．根据输运定律的普遍表示，对于离平衡态只有很小偏差的系集，任何一个在表10.1中的通量必須和其中的广义力綫性相关．然而我們必須首先认清各个量的特征：$\boldsymbol{j}_i$，$\boldsymbol{A}_i$；$\boldsymbol{\epsilon}_i$，$\frac{1}{T}\nabla T$ 是向量，或者說是一阶张量，r_i 和 Y_i 是标量或者說是零阶张量，$\mathbf{p}$ 和 $\nabla \boldsymbol{V}$ 是真正的张量(二阶张量)．各种量的这些特征以及流体是各向同性的这个事实，对于通量与广义力的相关性給出了附加的限制．这一点可以举例說明．試我們假定：一个向量变数 $\boldsymbol{A}$ 等于一系数乘上一标量变数 B，譬如說 $\boldsymbol{A}$ 是通量而 B 是广义力．如果 A_x，A_y 和 A_z 是向量 $\boldsymbol{A}$ 在 x、y，z 坐标系的三个分量，那么唯象定律可以写成

$$\left.\begin{aligned} A_x &= c_1 B, \\ A_y &= c_2 B, \\ A_z &= c_3 B. \end{aligned}\right\} \tag{10.58}$$

这些定律必須对我們所选择的任何一个坐标系都是正确的；因为在各向同性物質中的物理現象不能和用来描写現象所选的坐标系有关，因此 c_1，c_2，c_3 必須和我們所用的坐标系无关．现在让我們来倒轉 x 軸的方向而用 x' 表示新的坐标．那么在新的坐标中，分量 A_x 变成 $-A_{x'}$．因此根据(10.58)，

$$-A_{x'} = c_1 B. \tag{10.59}$$

但是根据各向同性的要求給出

$$A_{x'} = c_1 B. \tag{10.60}$$

因此比較(10.59)和(10.60)后，我們有 $c_1 = 0$，类似地 $c_2 = c_3 = 0$．因此一向量通量在各向同性的介質中不能和一标量广义力有关．反过来，一标量通量不能和一向量广义力有关．用完全类似的論証可以指出，对于一般的张量，两个阶数之差为奇数的张量是不能耦合的．不用說，同阶张量的耦合当然是可以的．

然而令人感到有趣的事实是：两个张量如果阶数之差为偶数，則是可能耦合的．例如，我們知道(10.41)的张量 $\mathbf{u}$ 对于任何的正交軸的变换保持不变．因此一个 $\mathbf{u}$ 的常数倍和一个二阶张量的标量积是个标量，它也在坐标变换下不变．其次，$\mathbf{u}$ 的常数倍是一个在坐标变换下不变的张量，因而能够是各向同性条件所要求的不变耦合系数．因此一个标量通量 A 可以正比于一个二阶张量的广义力 $\mathbf{B}$，其关系如下：

$$A = c\mathbf{u}:\mathbf{B}. \tag{10.61}$$

一个张量通量 $\mathbf{A}$ 可以正比于一个标量广义力 B，其关系式为

$$\mathbf{A} = c\mathbf{u}:B. \tag{10.62}$$

用前一段中的已知結果，我們知道，质量扩散通量 $\boldsymbol{j}_i$ 只可能与 $-A_i$，$-\frac{1}{T}\nabla T$ 綫性相关；压力张量 $\mathbf{p}$ 只能够和 $-\nabla \boldsymbol{V}$ 以及 Y_i 綫性有关；而淨反应率与 $-\nabla \boldsymbol{V}$ 以及 Y_i 綫性相关．因此我們将写成

$$\boldsymbol{j}_i = \sum_j L_{ij}(-A_j) + L_{i0}\left(-\frac{1}{T}\nabla T\right), \tag{10.63}$$

$$\boldsymbol{e} = \sum_j L_{0j}(-A_j) + L_{00}\left(-\frac{1}{T}\nabla T\right), \tag{10.64}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{p} = -\eta&\begin{pmatrix} 2\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right) & \left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right) & \left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right) \\ \left(\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right) & 2\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right) & \left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right) \\ \left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right) & \left(\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial y}\right) & 2\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)\end{pmatrix} + \\ &+\left(\frac{2}{3}\eta-\kappa\right)(\nabla\cdot \boldsymbol{V})\mathbf{u} + \mathbf{u}\sum_\mu c_\mu Y_\mu,\end{aligned} \tag{10.65}$$

而

$$r_\mu = \sum_\nu L_{\mu\nu}Y_\nu - c_\mu \nabla\cdot \boldsymbol{V}. \tag{10.66}$$

这里拉丁字下标 i 和 j 是指化学組元的类别，可以取值 1，2，⋯．下标 0 是指温度陡度和热通量．η 和 κ 是流体的粘滞系数和体积粘滞系数．用 μ 所指的第 μ 个化学反应的 c_μ 是压力张量和化学亲合势的耦合常数；并且由于昂塞格对易关系的緣故，它也是对于淨反应率和速度陡度的耦合常数．昂塞格对易关系进一步指出：

$$L_{ij} = L_{ji}, \tag{10.67}$$

$$L_{i0} = L_{0i}, \tag{10.68}$$

$$L_{\mu\nu} = L_{\nu\mu}. \tag{10.69}$$

所有这些变数都是宏观变数 T，P 和 n_i 的函数．体現在(10.63)到(10.68)的輸运定律的建立方式对于具有化学反应的流体运动来說可能是最完全和最普遍的．当然我們在这里是把体系限于靠近热平衡的情形下的．因此，如果我們考虑一个化学反应，那么和那个化学反应有关的物质必然是局部地处于平衡态的周围．在下一节中我們将討論这些結果的含意．

从上面我們可以看到：在一般意义下的輸运过程中，并非所有的广义力都必須是含一个量的空間陡度．例如 Y_μ 就不是一个陡度，然而它却是一个引起通量的广义力．事实上，对于任何一个从离热平衡不远的物态到达热平衡的"反应"，例如象在金

属和合金中的相变,或者甚至于象金属和合金的屈服和塑性的小形变,都是一些遵守不可逆热力学定律的輸运过程.

10.7. 索賴脫(Soret)效应和杜福(Dufour)效应

在(10.63)中的系数 L_{ij} 和 L_{i0} 不是完全独立的,因为质量扩散必须满足条件

$$\sum_i j_i = 0. \tag{10.70}$$

这条件的产生是由于我們定义的扩散速度 $\boldsymbol{V}_i$ 和质量平均速度有关. 把(10.63)代入(10.70),我們有

$$-\sum_j \boldsymbol{\Lambda}_j\left(\sum_i L_{ij}\right)-\frac{1}{T}\nabla T\sum_i L_{i0}=0.$$

現在因为这个方程必須对 $\boldsymbol{\Lambda}_j$ 和 $\frac{1}{T}\nabla T$ 的任何一个值都是正确的,下列式子就必須成立:

$$\sum_i L_{i0}=0, \tag{10.71}$$

那么用了

$$\sum_i L_{ij}=0, \tag{10.72}$$

(10.67)和(10.68)的对易关系就得到

$$\sum_i L_{0i}=0 \tag{10.73}$$

和

$$\sum_i L_{ji}=0. \tag{10.74}$$

有时通量 $\boldsymbol{j}_i$ 和 $\boldsymbol{e}$ 也可以用一个不同的形式,特别是为了要和从运动論所計算出的結果相比較的时候;在这新的形式中,我們引进量 $\boldsymbol{d}_i$,其定义如下:

$$\boldsymbol{d}_i=\frac{n_i m_i}{P}\boldsymbol{\Lambda}_i-\frac{n_i m_i}{\rho P}\nabla P+\frac{n_i m_i}{\rho P}\sum_j n_j\boldsymbol{X}_j. \tag{10.75}$$

把(10.56)的 $\boldsymbol{\Lambda}_i$ 表达式代入(10.75),給出

$$\begin{aligned}\boldsymbol{d}_i=&\frac{n_i}{P}\sum_j\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,P}\nabla n_j+\left(n_i V_i-\frac{n_i m_i}{\rho}\right)\nabla(\log P)-\\&-\frac{n_i m_i}{\rho P}\left[\frac{\rho}{m_i}\boldsymbol{X}_i-\sum_j n_j\boldsymbol{X}_j\right].\end{aligned} \tag{10.76}$$

其中 V_i 是第 i 个組元的偏克分子体积. 只要利用偏克分子量的性质和吉布斯-杜汉

(Gibbs-Duhem) 关系就可看出 $\sum_i \boldsymbol{d}_i = 0$. 現在利用(10.75)和(10.71)—(10.74),我們得出下列关于通量的表达式:

$$\boldsymbol{j}_i = -\frac{L_{i0}}{T}\nabla T - P\sum_j \frac{L_{ij}}{n_j m_j}\boldsymbol{d}_j, \tag{10.77}$$

$$\boldsymbol{\epsilon} = -\frac{L_{00}}{T}\nabla T - P\sum_j \frac{L_{0j}}{n_j m_j}\boldsymbol{d}_j. \tag{10.78}$$

系数 L_{00} 就等于普通热传导系数乘温度 T. 系数 L_{ij} 是当 $i=j$ 时和自扩散系数有关,而当 $i \neq j$ 时和交扰扩散系数有关.

比較令人感兴趣的效应是交扰效应系数 L_{i0} 和 L_{0i} 之間的联系. 系数 L_{i0} 是清楚地与因温度陡度所引起的扩散或热扩散联系着, 这个效应首先是由索賴脱[1] 所发現. (10.77)指出, 当有一个温度陡度存在时, 平衡态 ($\boldsymbol{j}_i = 0$) 的到达只是由于热扩散被普通扩散抵消所致. 因为普通扩散的存在意味着不均匀的濃度或濃度陡度的存在,我們能够利用温度陡度建立并維持一个濃度陡度. 这个事实已被利用来加濃一个元素的某一种同位素. 那里的温度陡度是靠加热和冷却在两种不同容器表面的气状物質来維持的.

系数 L_{0i} 是和由于不均匀濃度所引起的热通量相联系的. 这个效应的存在事实上是由杜福[2]所指出而且也被克劳秀斯 (Clusius) 和华特門 (Waldmann)[3] 所独立发現. 考虑一个竖的管子,在它中間用不具滲透性的膜片分成两間,如果我們将下面的一間充一种較重的实际气体, 上面一間充一种較輕的气体, 而两者都处于同温、同压之下,那么当膜片取走时, 两种气体由于扩散而完全混合以后, 与原来相同的温度将布满在整个均匀的气状物質中. 然而在扩散的过程中, 情况就十分不同. 在膜片取走后的最初一瞬間, 在整个管子的两截中温度仍是均匀的, 因此将不存在由于温度陡度所引起的热通量. 但是在两种气体的界面处存在一个濃度陡度. 因此根据(10.78), 从一气体到另一气体之中将要有一热通量,而一个气体受热,另一个气体致冷. 当扩散进行中,濃度陡度减小. 由于濃度陡度所引起的热通量也減小了,最初热通量所建立的温度陡度就不能持續,一般的热传导引起热的反通量;因此后来热通量的方向倒轉而最后整个管子达到均一的温度和完全的混合. 从这样的推論,我們知道,在接受到最初热通量的气体中存在着一个高于气体最初温度的最大温度,在給出

1) C. Soret, *Arch. Sc. Phys. Nat.* (Genève), **29** (1893), 4; **32** (1894), 12.

2) L. Dufour, *Arch. Sc. Phys. Nat.* (Genève), **45** (1872), 9; *Ann. Phys.* (5), **28** (1873), 490.

3) K. Clusius and L. Waldmann, *Naturw.*, **30** (1942), 711.

最初热通量的气体中存在着一个低于气体最初温度的最小温度。克劳秀斯和华特門的試驗結果在表 10.2 中給出，可以看出，这些效应虽然不大，但却是可以测量出来的。

表 10.2. 克劳秀斯和华特門所做的杜福效应

气体对		分别变量得到的最高和最低溫度	
H_2	CO_2	在 H_2 中 $+0.15$°C;	在 CO_2 中 -0.63°C
H_2	N_2	在 H_2 中 $+0.17$°C;	在 N_2 中 -0.65°C
N_2	CO_2	在 N_2 中 $+0.029$°C;	在 CO_2 中 -0.063°C
N_2	O_2	在 N_2 中 $+0.017$°C;	在 O_2 中 -0.019°C
城市煤气	空气	在城市煤气中 $+0.11$°C;	在空气中 -0.29°C

10.8. 具有化学反应的輸运过程

我們再一次着重指出，就一个各向同性流体离热平衡的小偏差而言，化学反应不对质量扩散率和热通量产生任何效应。因此我們在前节里关于索瑞脫和杜福效应的討論在一个具有化学反应的系統中也是严格正确的。

在关于压力张量 $\mathbf{p}$ 的表示式(10.65)中以及关于第 μ 个淨反应率 r_μ 的表示式(10.66)中，較常用的項是粘滞应力以及(10.66)的第一个和。粘滞应力是由应变率和两个粘滞系数 η 和 κ 决定的。事实上仅存在两个粘滞系数，这是流体各向同性所引起的結果，这两个系数 η 和 κ 都是宏观热力学变数 T，ρ 和 n_i 的函数。如果气体分子并不具有內部自由度，或者內部自由度是"冻結"的而可以不因为分子的碰撞而变化，那么 κ 等于零。然而 κ 对于多原子分子是 η 的数量級。对于液体，κ 可以比 η 大得多。

有关化学反应率的(10.66)的第一个和(其中包括一串系数 $L_{\mu\nu}$)，它們滿足(10.69)的对易关系。这一点是和細致平衡原理有关的。这个原理指出：一体系在平衡时，每一个个别的化学反应本身是处在平衡状态的。这个原理和气体中的化学动力学一起得出了(10.69)的对易关系[1]。然而反过来却并不正确；因为昂塞格关系并无必要包括細致平衡。事实上我們仍旧能有对易关系，即使我們对化学动力学一无所知。当然在那种情况下，我們不能对 r_μ 和 Y_μ 进行象(10.49)到(10.54)所表示的变换，但我們能得到 μ_i 和 K_i 的对易关系，因此昂塞格关系是比細致平衡原理更为普遍和更为有力。

---

1) 例如参看德·格魯脫，"不可逆过程热力学"，科学出版社，1960，第 143 頁。

(10.65)和(10.66)令人注目的特点是化学反应对压力张量的对角分量的效应以及膨胀率对化学反应率的效应. 这些效应至今未曾作过任何詳細的研究. 它們在一个爆振波陣面中确实是很重要的. 在那里,高的化学反应率和快速压縮以及快速膨胀是联系在一起的. 当然,我們这里在不可逆热力学基础上的分析,不可能利用分子的微观性質給出常数 c_μ 的数值. 要做到这一点,我們必須发展非均匀和起化学反应的气体的运动論——这是一項很艰巨的工作.

10.9. 不可逆热力学的其他应用

在前几节中我們仅限于討論热学量、化学量和动力量. 我們还沒有对电和磁的量进行考虑. 把热和电的效应联系起来,我們就能用不可逆热力学建立起热电现象的唯象理論. 把动量和电的效应联系起来,我們能够建立起电滲理論. 这些例子在我們所引的德·格魯脫(De Groot)的书中都有描写. 看来一个至今尚未研究过的有关于应用不可逆过程热力学的領域是研究带电流体的动力学,即电磁流体力学的任务. 关于流体力学的这个分支,除了§10.5的方程以外,我們还有麦克斯韦方程. 可想而知这是新而复杂的輸运过程.

通过这一章我們可以看到,不可逆热力学的实际用处在于它可以給出某种場合的大概面貌,給出唯象理論的一般結构以及发现在輸运过程中所有可能的交扰效应. 在通量的唯象定律中,它并不給出这些系数的数值;但由昂塞格对易关系可知:只有一半交扰效应的系数須用理論(运动論)或实驗来决定,其他一半由它們很容易就可以推出来,这在精力上是很大的节約. 因此,在关于輸运过程的任何研究中,不可逆热力学的应用应該永远是第一步——进入困难的运动論計算之前的第一步.

問題 10.1. 說明(10.35)对各向同性介质是正确的.

第十一章 粘滞性，扩散和热传导

在这一章中，我們将継續前一章关于一个非平衡系集輸运性質的討論. 我們将用运动論的概念来对这問題作更为詳細的研究. 在运动論中的中心概念是利用**几率分布函数** f 来描写系集的态. 假如我們所討論的系集是由一种分子組成的稀薄气体，那么几率分布函数的定义是最容易引进的. 单个分子的态是由它的質量中心的位置、質量中心的速度和內部自由度的其他坐标和动量所描写的. 那么，在一般情形下，如果我們忽略分子較高电子态的几率，一个 s 个原子的多原子分子就具有 $3s$ 个自由度和 $6s$ 个坐标和动量. 如果分子的位置是 (x, y, z) 而速度是 (u, v, w)，以及內部自由度是 $q_1, q_2, \cdots, q_{3s-3}; p_1, p_2, \cdots, p_{3s-3}$，那么在时間 t 处在相空間元 $dxdydzdudvdwdq_1dq_2\cdots dq_{3s-3}dp_1dp_2\cdots dp_{3s-3}$ 中的**可几分子数**是

$$f(x, y, z; u, v, w; q_1, q_2, \cdots, q_{3s-3}; p_1, p_2, \cdots, p_{3s-3}; t)dx\cdots dp_{3s-3},$$

f 是几率分布函数或者簡称为**分布函数**. 仅仅在分子之間相互作用很小的稀薄气体，上面所定义的分布函数才是合适的. 当 f 知道了以后，我們就能計算粘滞应力等一类宏观量. 对于稠密气体和液体，就必須知道同时包含两个或更多个分子的双重分布函数或較高級的分布函数.

因此分布函数的确定是运动論的中心問題. 然而实际問題的分析在数学上是十分复杂的，即使对于单种分子的稀薄气体，这种比較簡单問題的情况也是如此. 数学的困难在于 f 的最終方程的非綫性所致. 这个性質可以从下面的事实来了解，这就是因为 f 的变化是由于一对分子的"碰撞"所引起的，因而是和两个 f 的乘积有关，所以有关 f 的方程是非綫性的. 在下一节中，我們将利用所謂"輸运过程的初等理論"[1] 来避免这种复杂性. 这种理論是近似的，但除了它比較簡单的好处之外，在物理意义上也較为明显. 用初等理論得到輸运性質之后，我們再討論更为精确的运动論的結果.

11.1. 气体中的碰撞数

气体輸运过程的初等理論中，一个具有基本重要性的量是分子的平均自由路程、

---

1) 参看例如 J. Jeans, "An Introduction to the Kinetic Theory of Gases", Cambridge, 1940.

也就是一个处在热动平衡下的气状物質中一个分子在两次"碰撞"之間所走过的平均距离. 我們在后面的計算中将不断地用到这个長度. 要确定平均自由路程,最方便的办法是首先求得一个分子每单位时間遭受到的碰撞数. 很明显,在这个問題中,内部自由度在計算中并不出現,因此只有平动自由度的分布函数是很重要的. 另一方面,在热动平衡下的气体是处在定常状态中,而且具有均匀的組成. 因此分布函数仅仅是速度分量 u、v 和 w 的函数,而不是空間坐标的函数. 在 § 5.1 和 § 5.2 中, 我們已經确定了这种分布函数 $f(u, v, w)$. 实际上, 如果 n 是由一种分子組成的处在平衡情况下的气体中各种速度的分子数密度,那么具有速度間隔在 u, v, w 到 $u+du$、$v+dv$、$w+dw$ 的分子可几数密度是

$$
\left.\begin{aligned}
&nf(u, v, w)\,du\,dv\,dw, \\
\text{其中}\quad &f(u, v, w)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(u^2+v^2+w^2)}.
\end{aligned}\right\} \tag{11.1}
$$

要作关于碰撞的計算,我們必須把分子的相互作用定律肯定下来. 相互作用是否是球对称的(这种形式的相互作用是与分子的特殊角取向无关的)? 如果是球对称的,則相互作用定律可以表示成两个相互作用着的分子的径向距离的函数. 但这是怎样形式的函数呢? 它是 (8.78) 的林納德–琼斯相互作用定律嗎? 但是我們在第八章中已經看到,最簡单的分子相互作用是从刚体弹性球得出的. 为了簡单起見,同时也为了使我們了解到这初等理論只是一个第一級近似, 我們将假定分子是一些直径为 D 的光滑刚球. 于是"碰撞"实际是弹性碰撞. 但因为球是光滑的,碰撞时不可能有内能(轉动能)的轉移.

让我們首先考虑一种最簡单的碰撞, 两个分子在碰撞前沿着一条綫以速度 u 和 u' 运动,这条綫我們可以取作 x 軸. 沿着 x 軸的总动量, 也就是 $m(u+u')$. 在碰撞后将保持不变, 然而相对速度 $u'-u$ 变号, 这因为分子是完全弹性体的緣故. 由此得出,分子仅改变它沿 x 軸的速度;如果在碰撞前的速度是 u 和 u', 碰撞之后的速度就分别是 u', u.

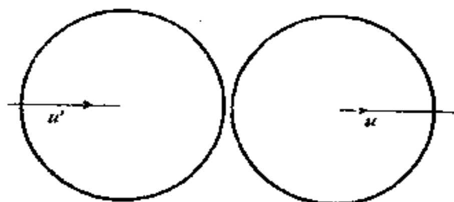


图 11.1.

如果分子还有在 y 和 z 軸方向的速度分量,但經过上述碰撞后它們并不改变,因为沒有这些方向的作用力. 因此如果在碰撞前分子具有速度

$$u, v, w \quad \text{和} \quad u', v', w',$$

在碰撞后它們的速度将是

$$u', v, w \quad 和 \quad u, v', w'.$$

考虑許多具有十分接近的速度(但并非眞正相等的速度)的碰撞，我們看到，如果在碰撞前的速度在下列范围内，即

$$u 和 u+du, \quad v 和 v+dv, \quad w 和 w+dw$$

以及

$$u' 和 u'+du', \quad v' 和 v'+dv', \quad w' 和 w'+dw',$$

那么在碰撞后的速度将处在下列范围内，即

$$u' 和 u'+du', \quad v 和 v+dv, \quad w 和 w+dw$$

以及

$$u 和 u+du, \quad v' 和 v'+dv', \quad w' 和 w'+dw'.$$

在考虑这样一羣碰撞时，我們可以把六个微分的乘积 $dudvdwdu'dv'dw'$ 称为速度伸展。現在我們看到，在碰撞前的六个分量的总伸展 $dudvdwdu'dv'dw'$ 是确实等于在碰撞以后的总伸展 $du'dvdwdudv'dw'$。

直到現在我們是假定碰撞沿着 x 軸发生的，其相对速度是 $u'-u$。在此情况下，我們把沿着碰撞綫的相对速度(取其适当的符号)迭加到碰撞前的速度上去，就能得到碰撞后的速度。如果在引导上述結論时我們不提起选作碰撞綫的特定方向(也就是 x 軸)，这結果必定是普遍适用的。同时我們也必然得到另外一个結果——这就是在碰撞前的速度总伸展 $dudvdwdu'dv'dw'$ 是等于碰撞后的速度总伸展。

讓我們取消碰撞綫是 x 軸方向的限制，而考虑更加一般的碰撞型式，这种型式我們把它称为一个 α 型的碰撞，它是由下列三个条件决定的：

a) 两个相撞分子之一是一个 A 类的分子，这类分子的条件是其速度分量处于范围 u 和 $u+du$, v 和 $v+dv$, w 和 $w+dw$ 之間的。

b) 第二个相撞分子是 B 类的分子，它由下列条件决定，即速度分量是处于范围 u' 和 $u'+du'$, v' 和 $v'+dv'$, w' 和 $w'+dw'$ 之間的。

c) 碰撞綫的方向具有方向余弦 l, m, n，而且是处在一指定的小立体角 $d\omega$ 之中。

如果分子全都有相同的直徑 D，則每当任何两个分子的中心彼此之間的距离为 D 时，碰撞就发生了。現在讓我們設想繞着每一个 A 类分子作一个半徑为 D 的球。在这球的表面上，我們能标出在条件 c) 中提到过的立体角 $d\omega$，如此我們得到一个由球中心出发、方向余弦为 l, m, n 的方向上的面积 $D^2d\omega$。很明显，一个 α 型的碰撞，每当一个 B 类分子的中心跑到这个面积 $D^2d\omega$ 时就发生了。

令在这样一种碰撞时两个分子的相对速度是 V. 在这样一个碰撞发生前的任一很小的时間間隔 dt 中，第二个分子将相对于第一个运动，在 V 方向上經过一段距离为 Vdt. 因此在碰撞前的一段时間 dt 中，第二个分子的中心已經落在一个区域 $D^2 d\omega V dt \cos\theta$ 之中，它是由我們原来的面积 $D^2 d\omega$ 从該面积的原来位置沿着和 V 相反的方向移动一段距离 Vdt 得到的. 因而如果碰撞是发生在位于 dt 时間間隔之内的某个时候，那么这第二个分子的中心必須落在这个由元素 $D^2 d\omega$ 沿刚才所提到的运动方向所扫过的柱体之内(参看图 11.2).

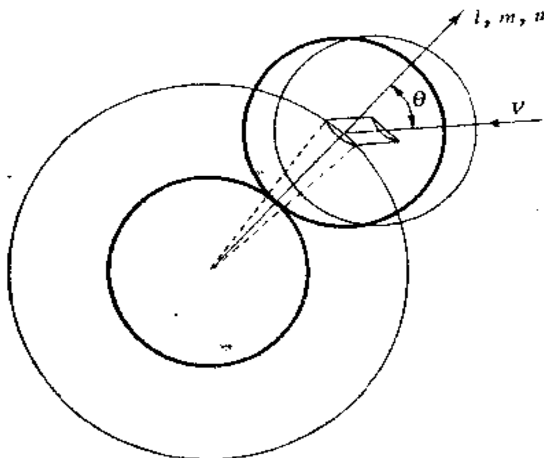


图 11.2.

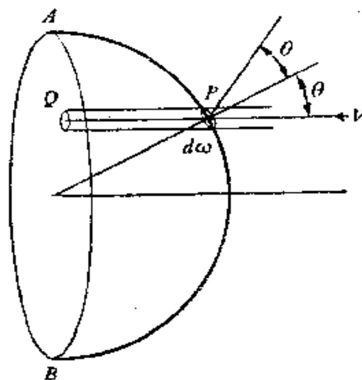


图 11.3.

这柱体的底是 $D^2 d\omega$；它的高是 $Vdt\cos\theta$，其中 θ 是方向 l、m、n 和 V 的倒方向所夹的角. 因此它的体积是高乘底，即 $VD^2\cos\theta d\omega dt$. 但是在时間間隔 dt 的开始时，一个 B 类分子将要落在这小柱体内的几率，根据(11.1)是

$$nf(u', v', w')du'dv'dw'VD^2\cos\theta d\omega dt. \tag{11.2}$$

那么这也必須是单个 A 类分子在时間間隔 dt 之内将要遭到一个 α 型碰撞的几率. 气体的每单位体积包含 $nf(u, v, w)dudvdw$ 个 A 类分子. 用表示式(11.2)乘此分子数，我們就得到在一时間間隔 dt 内該气体单位体积中发生的 α 型碰撞的总数. 这个数目是

$$n^2 f(u, v, w)f(u', v', w')VD^2\cos\theta dudvdwdu'dv'dw'd\omega dt. \tag{11.3}$$

这个結果証实了我們前面的說法：任何一碰撞量在 f 上都不能是綫性的. 如果我們用适合于热动平衡下的气体公式(11.1)的特殊値来代替 $f(u, v, w)$ 和 $f(u', v', w')$，那么这种碰撞数就变成

$$n^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 e^{-\frac{m}{2kT}(u^2+v^2+w^2+u'^2+v'^2+w'^2)}VD^2\cos\theta du dv dw du' dv' dw' d\omega, \tag{11.4}$$

其中 V 是在碰撞时的相对速度，由下面的式子給出：

$$V^2=(u-u')^2+(v-v')^2+(w-w')^2, \tag{11.5}$$

我們必須对(11.4)中变数的各种值求积分。

让我們首先考虑 $D^2\cos\theta d\omega$ 的积分，而让其余的都固定。很明显，$D^2 d\omega$ 是一个在半径为 D 的球上的面积单元，正如在图 11.3 上的 P，而 $D^2\cos\theta d\omega$ 是在一个和 V 垂直的平面 AB 上的投影 Q。此刻把两分子速度分量 $u, v, w; u', v', w'$ 固定，V 就被固定，但是由于分子的各种不同的相对空間坐标，P 能够是在半径为 D 的球上的任一点。如此 $D^2\cos\theta d\omega$ 的积分就是截面 AB 的面积或者是 πD^2。那么在所有的入射角碰撞数是

$$\pi D^2 n^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 e^{-\frac{m}{2kT}(u^2+v^2+w^2+u'^2+v'^2+w'^2)}\times$$
$$\times\sqrt{(u-u')^2+(v-v')^2+(w-w')^2}du dv dw du' dv' dw'. \tag{11.6}$$

这是每单位体积气体每单位时間的碰撞数，其中两个分子是分别属于 A 类和 B 类的。

将(11.6)对速度积分，让我們变换这些分量：

$$\left.\begin{aligned}\xi&=\frac{1}{\sqrt{2}}(u-u'), & \xi'&=\frac{1}{\sqrt{2}}(u+u');\\ \eta&=\frac{1}{\sqrt{2}}(v-v'), & \eta'&=\frac{1}{\sqrt{2}}(v+v');\\ \zeta&=\frac{1}{\sqrt{2}}(w-w'), & \zeta'&=\frac{1}{\sqrt{2}}(w+w').\end{aligned}\right\} \tag{11.7}$$

于是(11.6)变成

$$\pi D^2 n^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 e^{-\frac{m}{2kT}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2+\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2)}\sqrt{2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}d\xi d\eta d\zeta d\xi' d\eta' d\zeta'.$$

对 ξ', η', ζ' 积分，給出

$$\pi D^2 n^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\sqrt{2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}d\xi d\eta d\zeta.$$

这并不是碰撞数（其中 ξ, η, ζ 是处于范围 $d\xi, d\eta, d\zeta$ 之内的）而是其两倍，因为每一个碰撞計算了两次（一次算作一个 A 类分子跟一个 B 类分子的碰撞，另一次又算作一个 B 类分子跟一个 A 类分子的碰撞）。因此处于指定范围 $d\xi$、$d\eta$、$d\zeta$ 之中的 ξ, η, ζ 的真正的碰撞数是前者的一半，或者为

$$\frac{1}{2}\pi D^2 n^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\sqrt{2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\,d\xi d\eta d\zeta. \tag{11.8}$$

現在令

$$V^2 = 2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2),$$

而

$$\xi = \frac{V}{\sqrt{2}}\cos\varphi\sin\theta,$$

$$\eta = \frac{V}{\sqrt{2}}\sin\varphi\sin\theta,$$

$$\zeta = \frac{V}{\sqrt{2}}\cos\theta.$$

那么(11.8)在对 φ 和 θ 积分后变成

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^3 \pi D^2 n^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{4kT}V^2} V^3 4\pi dV =$$

$$= 2\sqrt{\pi}\, n^2 D^2\left(\frac{m}{4kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{4kT}V^2} V^3 dV. \tag{11.9}$$

这是总碰撞数，其中相对速度是在 V 和 $V+dV$ 之間. 如果我們最后把它从 $V=0$ 到 $V=\infty$ 进行积分，我們得到各种碰撞的总数为

$$n^2 D^2\sqrt{\frac{4\pi kT}{m}}. \tag{11.10}$$

根据(11.1)，找到一个具有速率在 c 和 $c+dc$ 之間的分子的几率是

$$\frac{e^{-\frac{m}{2kT}c^2}c^2dc}{\int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT}c^2}c^2dc}.$$

因此处在热动平衡的气体的平均速率是

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT}c^2}c^3dc}{\int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT}c^2}c^2dc} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\frac{\Gamma(2)}{\Gamma(3/2)} = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \tag{11.11}$$

于是由方程(11.10)給出的每单位时間每单位体积的总碰撞数可以写成

$$\frac{\pi}{\sqrt{2}}n^2D^2\bar{c}, \tag{11.12}$$

其中 n 是分子的数密度，而 D 是分子的直径.

11.2. 平均自由路程

設我們把自由路程看作是一个分子在相邻两次碰撞之間所走过的距离. 这就是所謂麦克斯韦平均自由路程. 于是每一碰撞处于两个自由路程之間,总的自由路程数是由(11.12)給出的碰撞数的两倍. 因此每单位时間每单位体积的自由路程数是

$$\sqrt{2}\,\pi n^2 D^2 \bar{c}.$$

所有这些自由路程的总长当然就是在单位时間之内由 n 个分子所走过的总距离,这就是 $n\bar{c}$. 因此相除以后,我們求出自由路程的平均长度是

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n D^2}. \tag{11.13}$$

实际上分子的自由路程依賴于分子速率. 設我們首先考虑一个以速率 c 运动的分子,每单位时間内它和另一个具有指定速率 c' 的分子的碰撞机会是等于在一个底为 πD^2、高为 V 的柱体中分子的可几数,其中 V 是相对速度. 第二个分子假定具有速率 c'. 設 θ, φ 是决定該速度方向的角, θ 度量 c' 方向和 c 方向之間的夹角, φ 是一个方位角. 每单位体积的第二种分子数(其中 c', θ, φ 是在一个很小范围 dc', $d\theta$, $d\varphi$ 内)是

$$n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}c'^2} c'^2 \sin\theta d\theta d\varphi dc'.$$

对 φ 积分的結果是上式中的 $d\varphi$ 用 2π 来代替,再把此結果乘上 $\pi D^2 V$,我們得到处于体积 $\pi D^2 V$ 的柱体中而且 c', θ 处于 dc', $d\theta$ 中的分子数为

$$2nD^2\sqrt{\pi\left(\frac{1}{2kT}\right)^3 m^3}\, V e^{-\frac{m}{2kT}c'^2} c'^2 \sin\theta d\theta dc'. \tag{11.14}$$

当 c, c' 保持不变时, V 的值仅随 θ 改变如下:

$$V^2 = c^2 + c'^2 - 2cc'\cos\theta,$$

如果我們仍然保持 c, c' 是常数对 V 求微分,結果得到

$$VdV = cc'\sin\theta d\theta.$$

于是我們可以用下式代替(11.14):

$$2nD^2\sqrt{\pi\left(\frac{m}{2kT}\right)^3}\, e^{-\frac{m}{2kT}c'^2} \frac{c'}{c}\, dc' V^2 dV, \tag{11.15}$$

并且把它变成对 V 求积分. 其中关于 V 的积分极限是 $c + c'$ 和 $|c - c'|$, 因此

$$\int V^2 dV = \frac{2}{3} c(c^2 + 3c'^2) \qquad \text{当 } c' > c \text{ 时}$$

$$= \frac{2}{3} c'(c'^2 + 3c^2) \qquad \text{当 } c' < c \text{ 时.}$$

于是表示式(11.15)对 V 求积分的结果是

$$\left.\begin{array}{ll} \text{当 } c' > c \text{ 时,} & \frac{4}{3} nD^2 \sqrt{\pi\left(\frac{m}{2kT}\right)^3} e^{-\frac{m}{2kT}c'^2} c'(c^2 + 3c'^2)dc', \\ \text{当 } c' < c \text{ 时,} & \frac{4}{3} nD^2 \sqrt{\pi\left(\frac{m}{2kT}\right)^3} e^{-\frac{m}{2kT}c'^2} \frac{c'^2}{c}(c'^2 + 3c^2)dc'. \end{array}\right\} \tag{11.16}$$

如果我們現在将此量对 c' 求积分, c' 从 $c' = 0$ 到 $c' = \infty$, 作为一个以固定速率 c 运动的給定分子和一个以速率 c' 运动的分子每单位时間发生一次碰撞的总机遇, 我們得到

$$\frac{4}{3} nD^2 \sqrt{\pi\left(\frac{m}{2kT}\right)^3} \left[\int_c^\infty e^{-\frac{m}{2kT}c'^2} c'(c^2 + 3c'^2)dc' + \int_0^c e^{-\frac{m}{2kT}c'^2} \frac{c'^2(c'^2 + 3c^2)dc'}{c}\right]. \tag{11.17}$$

在方括弧中的第一个积分能够直接进行計算. 为了要求第二个积分, 我們用 y^2 代替 $\frac{m}{2kT} c'^2$. 于是作为上述两积分的和, 我們得到

$$\frac{3}{4c\sqrt{\left(\frac{m}{2kT}\right)^5}}\left[c\sqrt{\frac{m}{2kT}} e^{-\frac{m}{2kT}c^2} + \left(\frac{m}{kT}c^2 + 1\right)\int_0^{c\sqrt{\frac{m}{2kT}}} e^{-y^2}dy\right]. \tag{11.18}$$

第二項明显地是一誤差函数. 但是可以更方便地引入一函数

$$\psi(x) = xe^{-x^2} + (2x + 1)\int_0^{x^2} e^{-y^2}dy. \tag{11.19}$$

于是(11.18)变成

$$\frac{3}{4c\left(\frac{m}{2kT}\right)^{5/2}} \psi\left(c\sqrt{\frac{m}{2kT}}\right).$$

如果我們把(11.17)的量称为 Θ, 那么

$$\Theta = \frac{\sqrt{\pi}\, nD^2}{\left(\frac{m}{2kT}\right)c} \psi\left(c\sqrt{\frac{m}{2kT}}\right). \tag{11.20}$$

速率为 c 的分子的平均自由路程 l_c 是

$$l_c = \frac{c}{\Theta}. \tag{11.21}$$

或者利用(11.11)和(11.13)，得到

$$\frac{l_c}{l}=\sqrt{2}\pi nD^2\frac{\frac{m}{2kT}c^2}{\sqrt{\pi}\,nD^2\psi\left(c\sqrt{\frac{m}{2kT}}\right)}=\frac{4\sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{c}{\bar{c}}\right)^2}{\psi\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{c}{\bar{c}}\right)}. \tag{11.22}$$

作为速率比 $c/\bar{c}$ 函数的 l_c/l 的数值列在表 11.1 中。它的变化是很大的。

表 11.1. 自由路程和速率的关系

$c/\bar{c}$	l_c/l	l/l_c
0	0	∞
0.25	0.3445	2.9112
0.5	0.6411	1.5604
0.627	0.7647	1.3111
0.886	0.9611	1.0407
1.0	1.0257	0.9749
1.253	1.1340	0.8819
1.535	1.2127	0.8247
1.772	1.2572	0.7954
2	1.2878	0.7765
3	1.3551	0.7380
4	1.3803	0.7244
5	1.3923	0.7182
6	1.3989	0.7149
∞	1.4142	0.7071

11.3. 碰撞后的速度持續

其次一个問題是研究在碰撞中有关路程反轉或偏側的平均效应。我們将发現，一般地碰撞并不必然反轉其原来运动方向的速度，或者甚至于使它等于零；有一很显著的趋势，使原来的速度在碰撞后在适当的程度内保持着。因此对速度持續发生的程度加以估計是很重要的。

让我們再用弹性球来代表分子，而且考虑两个等質量分子分别以速度 c, c' 相碰撞。在图 11.4 中让 OP 和 OQ 代表这些速度而让 R 是 PQ 的中点。那么我們能够把这两分子的运动分成：

a）两分子質心的运动，这种运动速度用 OR 代表；

b）两大小相等而方向相反相对于質心的速度，它們用 RP 和 RQ 来代表。

設想一个通过 R 且平行于碰撞时的球的公切面之平面 RTS，而且設 P'、Q' 是

P、Q 对于此平面的象，那么可以很清楚看出，RP' 和 RQ' 代表相对于质心在碰撞后的速度．因此 OP' 和 OQ' 代表在空間中的填实速度．

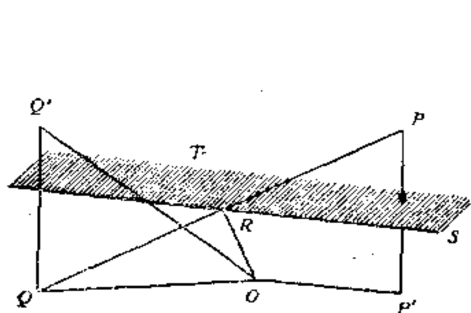


图 11.4.

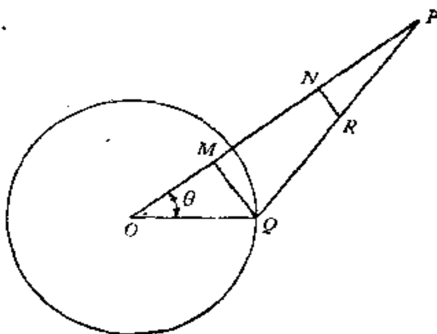


图 11.5.

現在由于碰撞分子的各自的无規則取向，平面 RTS 是不規則取向的，因此所有方向如同关于碰撞后的速度 RP'、RQ' 情形一样是相等的，因此每一个分子在碰撞后的速度分量的"期望值"等于在那个方向上 OR 的分量．現在託我們平均所有可能的有关于第二个分子速度的方向，而保持其速度的大小不变．在图 11.5 中設 OP，OR 象以前一样代表两个相碰撞分子的速度，而設 R 是 PQ 的中点，因此 OR 代表两分子质心的速度．我們必須将速度 OR 的分量对所有 Q 的位置求平均，其中 Q 是位于以 O 为中心的球上．应該明显地可以看出，任何一垂直于 OP 方向的速度 OR 的平均分量等于零．因此我們只能找在方向 OP 上的分量，譬如說 ON．我們不可以假設 OQ 在各个方向上的几率是相等的，因为正如 § 11.1 中所指出的，两个具有任意速度的分子碰撞几率是和相对速度成正比的．因此处在 θ 和 $\theta+d\theta$ 之間的角度 POQ 的几率不是簡单地正比于 $\sin\theta d\theta$、而是和 $PQ\sin\theta d\theta$ 成正比，其中 PQ 代表相对速度．分量 ON 的平均值因此是

$$\overline{ON}=\frac{\int_0^\pi ON\,PQ\sin\theta d\theta}{\int_0^\pi PQ\sin\theta d\theta}. \tag{11.23}$$

設我們現在写

$$OP=c,\ OQ=c',\ PQ=V,$$

因此

$$V^2=c^2+c'^2-2cc'\cos\theta, \tag{11.24}$$

于是

$$ON=\frac{1}{2}(OP+OM)=\frac{1}{2}(c+c'\cos\theta)=\frac{1}{4c}(3c^2+c'^2-V^2). \tag{11.25}$$

微分(11.24)，我們得到

$$VdV = cc'\sin\theta d\theta.$$

因此方程(11.13)变成

$$ON = \frac{\int(3c^2 + c'^2 - V^2)V^2dV}{4c\int V^2dV} = \frac{3c^2 + c'^2}{4c} - \frac{\int V^4dV}{4c\int V^2dV}, \quad (11.26)$$

积分限是从 $V = |c' - c|$ 到 $V = c' + c$. 积分后，我們发現：

$$当 c > c' 时，\quad \overline{ON} = \frac{15c^4 + c'^4}{10c(3c^2 + c'^2)}; \quad (11.27)$$

$$当 c < c' 时，\quad \overline{ON} = \frac{c(5c'^2 + 3c^2)}{5(3c'^2 + c^2)}. \quad (11.28)$$

因为这些表示式对于所有 c 和 c' 值都是正的，我們看出，不論两个相碰撞分子的速度如何，第一个分子碰撞后的速度的“期望值”确实是在碰撞前的速度相同的方向上，当然这同样对第二个分子也是真实的. 如果我們用 α 代表 $\overline{ON}$，其中 $\overline{ON}$ 是在 OP 方向上第一个分子碰撞后速度的“期望值”，那么比率 α/c 可当作第一个分子速度持續的度量. 公式(11.27)，(11.28)給出 α 的值，因而給出了持續度 α/c 的值. 我們立刻可以看出，α/c 的值仅和 c/c' 有关，而不分別依賴于 c 和 c'. 如果我們以 κ 表示 c/c'，持續度就是：

$$当 \kappa = \frac{c}{c'} > 1 时，\quad \frac{\alpha}{c} = \frac{15\kappa^4 + 1}{10\kappa^2(3\kappa^2 + 1)}; \quad (11.29)$$

$$当 \kappa = \frac{c}{c'} < 1 时，\quad \frac{\alpha}{c} = \frac{3\kappa^2 + 5}{5(\kappa^2 + 3)}. \quad (11.30)$$

从这些方程計算得到的数值列在表 11.2 中. 我們可以看出，持續度是一个分数，根据和原来速度的比率，它的变化是从 $33\frac{1}{3}$ 到 50%. 从給出的值，很清楚地可以看出，如果为了得到粗略的近似式而假定持續度永远等于原来速度的 40%，我們就可以得到相当精确的結果.

表 11.2.　碰撞后分子速度的持續度

c/c'	∞	4	2	$1\frac{1}{2}$	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0
α/c	0.50	0.492	0.473	0.441	0.400	0.368	0.354	0.339	0.333
c'/c	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	4	∞

11.4. 气体粘滞性的初等理论

我們将应用以前所得到的关于在热动平衡时气体的結果来計算气体的粘滞性．因为粘滞效应只有当气体具有不一致的宏观速度时才出現，因此把平衡时的論証应用到非平衡輸运过程上也是建筑在离平衡态只有很小偏差这一概念的基础上的．这个概念我們已經在上一章中說明过．換句話說，当离平衡的偏差是很小时，可以把在热动平衡下气体分子分布函数导出的結果直接拿来应用，而誤差只是較高次的小量．

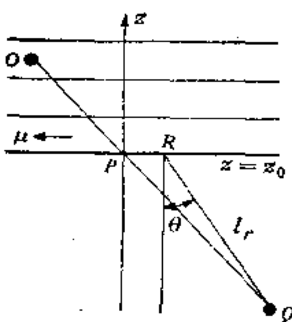


图 11.6.

考虑一个气体，正如图 11.6 所示，它的每一点的流动方向都和 x 軸平行，而宏观速度 u_0 在不同的 z 值是不同的．因此流动是在平行于 xy 的平面内进行． 让我們用 μ 表示任何一个分子的 x 方向动量 mu，而让 $\bar{\mu}$ 表示在气体内任一点 μ 的平均值，那么 $\bar{\mu}$ 等于 mu_0，而且只是 z 的函数．为明确起見，让我們假定 z 和 $\bar{\mu}$ 在图 11.6 中向上移动时，z 和 $\bar{\mu}$ 两者都增加． 分子将从两边穿过任何一个 $z = z_0$ 的平面，而且当它們穿过这平面时輸运了一定量的动量 μ． 任何一个分子穿过这平面时所輸运的 μ 的大小，当然是依賴于碰到这平面的分子的全部經历的． 然而作为初次尝試，我們将假設它仅依賴于分子的最后一次碰撞的經历；我們将假定平均說来分子带着相应于最后一次碰撞地点的 μ 的大小．

于是我們考虑一个分子，它和平面 $z = z_0$ 在 P 点相碰撞，在这之前，在 Q 点发生过一次碰撞．让此分子的速度分量是 u, v, w，而且把速度看作是由下列两个部分組成的：

(1) 速度 u_0，其分量为 $u_0, 0, 0$，等于在 P 点的气体的宏观速度；

(2) 速度 c，具有分量 $u - u_0, v, w$，是分子相对于气体中 P 点的分子速度．

令图 11.6 中的 QP 代表分子最后一次碰撞后的路径，而 RP 代表在同样时間間隔内在 P 点的气体由于它的宏观速度 $u_0, 0, 0$ 所走过的距离，于是 QR 将代表此分子相对于周围气体宏观速度的路径． 让 l_r 表示 QR 的长度，用 θ 表示它与 z 軸所成的角度．

因为这种分子速度在各种方向可以認为是具有同等几率的，所以处于 θ 和 $\theta + d\theta$ 之間的 θ 的几率正比于 $\sin\theta d\theta$．每单位体积里相对分子速度的 c 和 θ 处于指定的很小的范围 dc，$d\theta$ 之内的分子数因此是

$$\frac{1}{2}nf(c)\sin\theta d\theta dc,$$

这里 $f(c)$ 是从(11.1)得到的分子速率 c 的平衡分布函数，这就是

$$f(c)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}4\pi c^2e^{-\frac{m}{2kT}c^2}. \tag{11.31}$$

很明显，$\int_0^\infty f(c)dc=1$，这是为了要使总数等于 n. 速度能够满足这些条件的分子，在时間 dt 内穿过平面 $z=z_0$ 上一个单位面积的数量，等于在任何时刻包含在以平面 $z=z_0$ 的单位面积为底以及 $c\cos\theta dt$ 为高的柱体内的分子数；因此它是

$$\frac{1}{2}ncf(c)\cos\theta\sin\theta d\theta dcdt. \tag{11.32}$$

我們将假定，平均說来这些分子所带有的 x 方向动量 μ 的大小是相应于点 Q 的值，而不是相应于 P 点的值.

Q 的 z 方向坐标是

$$z_0-l_c\cos\theta,$$

因而，在 Q 点的 μ 的平均值要比在 P 点的少，其差为

$$l_c\cos\theta\left(\frac{\partial\bar{\mu}}{\partial z}\right).$$

因此我們所討論的一羣分子，平均說来是带有一个量 μ，它多于相应于 P 点的大小为

$$-l_c\cos\theta\left(\frac{\partial\bar{\mu}}{\partial z}\right), \tag{11.33}$$

其中 l_c 是一个用速度 c 运动的分子的平均自由路程． 这些分子穿过平面 $z=z_0$ 所得到的 μ 的总額等于(11.32)和(11.33)的乘积，也就是

$$-\frac{1}{2}l_c\cos\theta\left(\frac{\partial\bar{\mu}}{\partial z}\right)ncf(c)\cos\theta\sin\theta d\theta dt.$$

将此式对 θ 求积分，我們得到所有速度在 c 和 $c+dc$ 之間各种速度方向的分子的动量的总輸运． θ 的范围是 0 到 π，θ 值从 0 到 $\pi/2$ 是指从下往上穿过平面的分子，而 θ 值从 $\pi/2$ 到 π 的是指那些从上向下穿过平面的分子．这个积分的結果是

$$-\frac{1}{3}ncf(c)l_c\left(\frac{\partial\bar{\mu}}{\partial z}\right)dcdt,$$

負号表示輸运是从上向下的．进一步对 c 从 $c=0$ 到 $c=\infty$ 积分，我們就得到每单位时間所有通过該平面的单位面积的分子所携带的动量大小，

$$-\frac{1}{3}n\left(\frac{\partial\bar{\mu}}{\partial z}\right)\int_0^\infty cf(c)l_cdc,$$

然而(10.65)的宏观輸运定律告訴我們，在这种問題的条件下，处于平面 $z=z_0$ 下的气体对該平面以上的气体存在着一粘滞应力．这个应力是一个每单位面积为 $-\eta\dfrac{\partial u_0}{\partial z}$ 的力．令这两个不同形式的粘滞应力相等，我們就得到粘滞系数 η、

$$\eta=\frac{1}{3}nm\int_0^{\infty}cf(c)l_c dc,\tag{11.34}$$

这就是从我們初等理論得到的关于气体粘滞系数的一般表达式．

11.5. 弹性球分子气体的粘滞性

如果分子是一些直径为 D 的弹性球，那么自由路程 l_c 是从(11.13)和(11.22)給出．因此将(11.31)中关于 $f(c)$ 的表达式代入，我們就得到粘滞系数如下：

$$\eta=\frac{1}{3}nm\int_0^{\infty}\frac{4\left(\dfrac{m}{2kT}\right)^{5/2}c^5e^{-\frac{m}{2kT}c^2}dc}{\pi nD^2\psi\left(c\sqrt{\dfrac{m}{2kT}}\right)}=\frac{2\sqrt{\pi}\,m\bar{c}}{3\pi D^2}\int_0^{\infty}\frac{x^5e^{-x^2}dx}{\psi(x)},\tag{11.35}$$

其中 $\psi(x)$ 是由（11.19）所定义的函数，此积分能够用数值計算出来，它的値是 1.051/8．

然而这种計算有一个比較大的缺点，这就是忽略了曾經在 § 11.3 中研究过的速度持續的影响． 当一个分子描画了一条在 z 軸上投影为 ζ 的路径之后，用一平行于 z 軸的分量为 w 的速度到达 P 点（图 11.6），如果我們反回来考虑其以前的运动經历时，我們知道，当考虑到每一个分子以前的路径时，平行于 z 軸的平均速度的期望值是 θw，其中 θ 是度量速度持續度的系数． 这个路径在 z 軸上投影的期望値因此可以取作 $\theta\zeta$． 类似地，在这路径以前的每一条路径的在 z 軸上投影的期望値可以取作 $\theta^2\zeta$、等等． 这样一来，这分子必須假定不是来自一沿着 z 軸、距离为 ζ 的地方，而是来自距离为

$$\zeta+\theta\zeta+\theta^2\zeta+\cdots=\frac{\zeta}{1-\theta}\tag{11.36}$$

的地方．

然而我們不能假定这样一个到达平面 $z=z_0$ 的分子平均說来具有一个相应于平面 $z=z_0+\dfrac{\zeta}{1-\theta}$ 的 μ 值． 因为該分子并不能够通过一段距离 $\dfrac{\zeta}{1-\theta}$ 而不受扰动，在每一次碰撞时，它的多余的动量都要传輸給碰撞分子一部分．在各种簡单而可能的假設中，其中最直接的是認为在每一次碰撞时，超过相应于碰撞发生地点的动量剩

余被分为两部分,一半給了碰撞分子而另一半則被原來的分子保留着. 这样假定以后,就很明白,所期望的动量剩余不是由于經历了一段未受扰乱的相当于(11.36)式所給出的距离所得到的动量剩余,而是由于經历了

$$\zeta + \frac{1}{2}\left\{\theta\zeta + \frac{1}{2}\left[\theta^2\zeta + \frac{1}{2}(\theta^3\zeta + \cdots)\right]\right\} = \frac{\zeta}{1 - \frac{1}{2}\theta} \tag{11.37}$$

一段距离所得到的动量剩余. 这样一来,我們必須在(11.35)的被积函数中插进一个因子 $1\Big/\left(1 - \frac{1}{2}\theta\right)$. 为簡单起見,假定 $c' = \bar{c}$,我們从表 11.2 可以用 $\theta = \frac{\alpha}{c}$. 这种計算的結果給出

$$\eta = 0.461\frac{m\bar{c}}{\sqrt{2}\,\pi D^2}. \tag{11.38}$$

当分子是一些弹性球时,(11.38)指出,η 是和該气体的密度无关的. 事实上可以很清楚地看出,不論我們假定气体分子是什么样的結构,作为第一級近似,有效自由路程随着此气体每单位体积分子数的倒数而变化. 因此(11.34)必然会得出一个与 n 无关的 η 值. 在一給定的体积内增加分子的数目即增加了携运者的数目,但是作为携运者,它們的效率降低了;因为每单位体积内的分子数增加一倍时,自由路程就縮小了一半,因此任何一携运者的动量平均說來同样只有它下一次碰撞地点的平均动量的一半. 这样一来,我們得到了麦克斯韦定律:气体的粘滞系数是和它的密度无关的.

可以想到,这个定律只是对于稀薄气体才成立,因为只有对于稀薄气体,以上的运动論的考慮才是足够的. 这个定律是由麦克斯韦从純理論基础上推导出来而为后来的实驗所証实,所以我們应該承認这是分子运动論的光輝成就之一.

11.6. 实际气体的粘滞性

从我們前面的計算可以很明显地看出,(11.38)的結果不能認为是十分精确的,因为它在一定程度上縮小了一次碰撞之后的分子速度的持續效应. 任何一个初等理論的根本缺点正是缺乏这种精确性. 要补救这一点,我們必須要討論由麦克斯韦和波尔兹曼所发展的并且由恩斯考和查普曼[1]所引导出实际結果的、更加完整的非均匀气体运动論. 可是这种完全理論的內容太复杂,因而不便在这里写出来. 因此我們只叙述一下由这个精确理論导出的一些結果,并作一些对于实际气体应用問題的討

1) S. Chapman and T. G. Cowling, "Mathematical Theory of Nonuniform Gases", Cambridge, 1939.

論. 首先这个精确理論, 在由光滑弹性球組成的气体的粘滞系数公式中[与(11.38)比較],給出了一个不同的数値常数,修正后的方程如下:

$$\eta = 0.499 \frac{m\bar{c}}{\sqrt{2}\,\pi D^2}, \tag{11.39}$$

因此我們从初等理論所得到的結果其誤差为 10%. 为了实际計算方便,(11.39)可以改写成

$$\eta \times 10^7 = 271.4 \frac{\sqrt{MT}}{D^2}, \tag{11.40}$$

其中 η 是克/厘米-秒; M 是該气体的分子量; T 是以 °K 为单位的絕对温度; D 是分子直径,单位为埃. 因此,弹性球分子粘滞系数随着絕对温度的平方根而改变.

即使(11.35)和(11.40)有了若干改善,其結果还是不能应用到实际气体中去,因为弹性球并非是一个实际分子的足够精确的模型. 实际分子的相互作用并不象弹性球. 它們的相互作用定律可以用在 § 8.10 所討論过的、由(8.81)式所描述的林納德-琼斯势来更好地近似. 分子之間相互作用势的形状在图 8.2 中給出. 在林納德-琼斯势的公式中, D 是低能分子(零能)碰撞的有效碰撞直径. 当碰撞分子的能量比較高时,分子彼此能互相逼近到距离小于 D,这相当于在高温气体中的情形,因为在高温时分子的平均功能較高. 因此我們能够預期随着温度的增加而"有效"分子直径减小. 于是我們利用随着温度增加时(11.39)和(11.40)中的直径 D 应該有所减小,这样就能够对分子的"軟度"作一粗略的修正,結果就使得粘滞系数的增加要比絕对温度的平方根还要快些. 我們能更定量地証明这个結論. 为此只要采用有效直径 D_{eff} 是(8.81)中 r 的值,而(8.81)中的相互作用势 ϵ 是等于平均动能 $\frac{3}{2}kT$. 在高温时,我們可以忽略吸引項,那么計算可以簡化,于是

$$\frac{3}{2}kT = (-4\epsilon^*)\left(\frac{D}{D_{eff}}\right)^{12}$$

或者

$$\left(\frac{D_{eff}}{D}\right)^2 \sim \left(\frac{\theta_l}{T}\right)^{1/6}, \tag{11.41}$$

其中 θ_l 是由(8.84)所定义的分子相互作用的特性温度. 因此用了林納德-琼斯势,我們应当預期在高温时粘滞系数随温度增加的形式是 $T^{1/2} \times T^{1/6} = T^{2/3}$.

为了要得到精确的結果,我們还必須求助于完整的运动論,此时所利用的是更眞实的分子間相互作用势而非弹性球的作用. 关于林納德-琼斯势的这类計算已經由赫許費尔特和他的合作者做出,結果如下(精确度在 1% 之内):

$$\eta \times 10^7 = 266.93 \frac{\sqrt{MT}}{D^2 \Omega^{(2,2)}(T/\theta_l)}, \tag{11.42}$$

其中 $\Omega^{(2,2)}$ 是一函数,列在表 11.3 中. 因为 $\Omega^{(2,2)}$ 随着 T/θ_l 的上升而下降,η 上升得比 $\sqrt{T}$ 快,这正是所預期的. 在較低温度时,这个效应特别值得注意. 事实上,函数 $\Omega^{(2,2)}$ 应当近似地是 $(D_{eff}/D)^2$,而 D_{eff} 是这些分子的有效直径,在高温时,有效直径对于林納德-琼斯势而言,它与温度的关系如(11.41)所示. 如此,我們应当有

$$(T/\theta_l)^{1/6}\Omega^{(2,2)}(T/\theta_l) \sim 常数 \qquad T/\theta_l \gg 1. \tag{11.43}$$

利用表 11.3 中的值,我們就能計算对于較大 T/θ_l 的 $(T/\theta_l)^{1/6}\Omega^{(2,2)}$ 值. 正如表 11.4 所指出,(11.43)对于 T/θ_l 的范围从 10 到 400 准确到 10%. 如果我們把相互作用势的吸引項也算进去,我們就能够得到更好的結果.

表 11.3. 关于林納德-琼斯势的輸运函数

T/θ_l	$\Omega^{(1,1)}$	$\Omega^{(2,2)}$	T/θ_l	$\Omega^{(1,1)}$	$\Omega^{(2,2)}$	T/θ_l	$\Omega^{(1,1)}$	$\Omega^{(2,2)}$
0.30	2.662	2.785	1.65	1.153	1.264	4.1	0.8788	0.9649
0.35	2.476	2.628	1.70	1.140	1.248	4.2	0.8740	0.9600
0.40	2.318	2.492	1.75	1.128	1.234	4.3	0.8694	0.9553
0.45	2.184	2.368	1.80	1.116	1.221	4.4	0.8652	0.9507
0.50	2.066	2.257	1.85	1.105	1.209	4.5	0.8610	0.9464
0.55	1.966	2.156	1.9	1.094	1.197	4.6	0.8568	0.9422
0.60	1.877	2.056	2.0	1.075	1.175	4.7	0.8530	0.9382
0.65	1.798	1.982	2.1	1.057	1.156	4.8	0.8492	0.9343
0.70	1.729	1.908	2.2	1.041	1.138	4.9	0.8456	0.9305
0.75	1.667	1.841	2.3	1.026	1.122	5	0.8422	0.9269
0.80	1.621	1.780	2.4	1.012	1.107	6	0.8124	0.8963
0.85	1.562	1.725	2.5	0.9996	1.093	7	0.7896	0.8727
0.90	1.517	1.675	2.6	0.9878	1.081	8	0.7712	0.8538
0.95	1.476	1.629	2.7	0.9770	1.069	9	0.7556	0.8379
1.00	1.439	1.587	2.8	0.9672	1.058	10	0.7424	0.8242
1.05	1.406	1.549	2.9	0.9576	1.048	20	0.6640	0.7432
1.10	1.375	1.514	3.0	0.9490	1.039	30	0.6232	0.7005
1.15	1.346	1.482	3.1	0.9406	1.030	40	0.5960	0.6718
1.20	1.320	1.452	3.2	0.9328	1.022	50	0.5756	0.6504
1.25	1.296	1.424	3.3	0.9256	1.014	60	0.5596	0.6335
1.30	1.273	1.399	3.4	0.9186	1.007	70	0.5464	0.6194
1.35	1.253	1.375	3.5	0.9120	0.9999	80	0.5352	0.6076
1.40	1.233	1.353	3.6	0.9058	0.9932	90	0.5256	0.5973
1.45	1.215	1.333	3.7	0.8998	0.9870	100	0.5130	0.5882
1.50	1.198	1.314	3.8	0.8942	0.9811	200	0.4644	0.5320
1.55	1.182	1.296	3.9	0.8888	0.9755	300	0.4360	0.5016
1.60	1.167	1.279	4.0	0.8836	0.9700	400	0.4170	0.4811

表 11.4. 方程(11.43)的驗証

T/θ_I	$(T/\theta_I)^{1/6}\Omega^{(2,2)}$	T/θ_I	$(T/\theta_I)^{1/6}\Omega^{(2,2)}$
10	1.210	80	1.260
20	1.222	90	1.263
30	1.234	100	1.266
40	1.243	200	1.286
50	1.248	300	1.295
60	1.251	400	1.306
70	1.255		

当粘滞系数的实験值可以求得时，公式(11.42)能够和这些数据相比較而定出两常数 D 和 θ_I. (11.42)是否成功的考驗在于两点：首先，如果在一很大范围内的温度下实驗結果能够精确地符合理論曲綫，則理論是成功的. 实际发現确实如此[1]. 其次，如果从粘滞性得到的分子常数 D 和 θ_I 与从其他現象(例如非理想气体的第二維里系数)求出的同一常数相符合，则理論也得到証实. 在表 8.2 里，我們已經看出，这同样也是确实的. 因此我們相信理論公式(11.42)的确实性，而且只要分子的特征值 D 和 θ_I 是已知或能够充分精确地估計时，就可以用它来計算粘滞系数. 在 § 8.13 中我們已經討論过分子轉动效应对于相互作用定律的影响. 那里所說的同样可以在这里应用到粘滞現象上去；也就是說，不对称分子之間相互作用力的效应，例如偶极子相互作用效应，也許是能够忽略的. 那么，除了那些伸展得十分长的分子之外，(11.42)对所有气体应当是同样适用的.

当然公式(11.42)也有一定界限. 在十分低的温度时，量子效应对于輕分子就特別显著. 度量量子效应的参数是 A^*，它是(9.47)所給定的. 但幸而对于大多数分子 A^* 是足够小，以致于量子效应可以忽略. 即使是 He 和 H_2，粘滞系数的量子效应在室温下也还比 0.5% 小. 因此，这里我們将不討論这一类的計算[2].

在温标的另一极端，即十分高温时，由于它們具有十分高的平均动能，在碰撞时，分子間的距离可以很小. 而我們知道，林納德-琼斯势对分子的相互作用是不精确的，因为排斥势应当是一个指数函数而不是一个負乘冪函数. 如果我們用(8.74)代表这个势，因而在十分高温时忽略吸引項，那么我們应当根据以前的論証得到一个有效直径如下：

---

1) 参看 Hirschfelder, Curtiss and Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley, 1954, p. 562.

2) 参看 Hirschfelder, Curtiss and Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley, 1954, 第 10 章.

$$\frac{3}{2}kT = Pe^{-D_{eff}/\rho}$$

或者

$$D_{eff} \sim \ln\left(\frac{P}{\frac{3}{2}kT}\right),$$

其中 P 和 ρ 都是常数．于是在十分高温时，粘滞系数 η 应为

$$\eta \sim \frac{\sqrt{T}}{\ln^2\left(\frac{P}{\frac{3}{2}kT}\right)}, \qquad \frac{P}{\frac{3}{2}kT} > 1. \tag{11.44}$$

这个公式給出一个与温度关系比 $T^{\frac{2}{3}}$ 定律还要慢的变化． $T^{\frac{2}{3}}$ 定律是从林納德-琼斯势的負 12 次乘冪导出的．

如果气体是若干种分子的混合物，那么运动論的計算就更加复杂了，这是由于不仅需要考虑同种分子的相互作用，而且也应該考虑不同分子的相互作用． 这理論的結果是十分复杂的．但是更糟的是关于两个不同分子相互作用的知識直到現在我們还知道得很少，因此即使我們知道了同种分子的相互作用也无济于事，而必須引入一些簡单的假設． 因此我們将不在这里探究多組元气体的問題，讀者如有兴趣可参看气体运动論的书籍．但我們在这里介紹一个比較簡单的近似公式，据試用結果，公式的誤差不会超过 4%：混合气体里含有 ν 种分子，x_i 为第 i 种分子的克分子数与总克分子数的比較，η_i 为純第 i 种分子气体的粘滞系数，m_i 为第 i 种分子的分子量，那么气体混合物的粘滞系数 η 为

$$\left.\begin{aligned} \eta &= \sum_{i=1}^{\nu} \eta_i\left[1 + \sum_{k\neq i}^{\nu} G_{ik}\left(\frac{x_k}{x_i}\right)\right]^{-1}, \\ \text{而}\quad G_{ik} &= \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(1 + \frac{m_i}{m_k}\right)^{-\frac{1}{2}}\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_k}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{m_k}{m_i}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2. \end{aligned}\right\} \tag{11.45}$$

这是一个很实用的計算公式．

11.7. 气体中的热传导

一个速度为 c 和总能量为 E，而自由路程的长为 l 的分子，在通过这一段距离 l 輸运了能量 E，因此考虑到各种分子的双方向运动，結果能量輸运是从 E 比較大的区域到 E 比較小的区域，也就是說，从温度比較高的地方到温度比較低的地方． 让我們設想气体在一平行于 xy 的平面上具有同等温度． $\bar{E}$ 表示气体中任何一点的平均能

量，所以 $\bar{E}$ 将是 z 的函数. 让我們考虑穿过平面 $z = z_0$ 单位面积上的分子. 某些分子在最后一次碰撞后沿着与 z 軸成 θ 角的方向走了一段距离 l 后再穿过这单位面积. 这些分子的碰撞必須相应地在平面

$$z = z_0 - l\cos\theta$$

内发生. 就目前而言，我們将作一簡化假定，認为这些分子的平均能量就是相应于这个平面的能量，而这能量可以取作

$$\bar{E} - l\cos\theta\frac{\partial\bar{E}}{\partial z},$$

其中 $\bar{E}$ 是 $z = z_0$ 的值.

穿过問題中的单位面积在每单位时間，而方向与 z 軸所成的角在 θ 和 $\theta + d\theta$ 之間的分子数目[根据(11.32)]是 $\frac{1}{2}n\bar{c}\cos\theta\sin\theta d\theta$，而如果我們假定其中每一个分子都具有公式(11.45)所給出的一个能量平均值，那么穿过这平面单位面积的总能流将是

$$\int_0^\pi\left(\bar{E} - l\cos\theta\frac{\partial\bar{E}}{\partial z}\right)\frac{1}{2}n\bar{c}\cos\theta\sin\theta d\theta = -\frac{1}{3}n\bar{c}l\frac{\partial\bar{E}}{\partial z}. \qquad (11.46)$$

如果 $\bar{E}$ 与 z 无关，这个能流必然为零，因为从一方向穿过这平面的和从另一方向穿过这平面的能流是一样的多. 但是如果 $\bar{E}$ 随着 z 而增加，則从 z 減小的方向穿过这平面的分子比从相反方向穿过这平面的分子带着更多的能量，因为它們来自 z 較大的区域. 因此在 z 減小的方向上存在一个淨能流.

如果 λ 是热传导系数，在 z 增大的方向穿过平面 $z = z_0$ 处单位面积热流的大小是 $-\lambda\frac{\partial T}{\partial z}$，所以此能流是 $-\lambda\frac{\partial T}{\partial z}$，令它和(11.46)相等，即

$$\lambda\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{3}n\bar{c}l\frac{d\bar{E}}{dT}\frac{\partial T}{\partial z}.$$

由此求出 λ 的值是

$$\lambda = \frac{1}{3}n\bar{c}l\frac{d\bar{E}}{dT}.$$

但是 $\frac{d\bar{E}}{dT}$ 是在一定体积时的分子热容量 c_V. 于是我們最后有

$$\lambda = \frac{1}{3}n\bar{c}lc_V. \qquad (11.47)$$

其次正如在 §11.4 中所做的，我們可以不考虑分子所带的能量，考虑相应于宏观速度的动量，而动量的輸运将产生一粘滞切应力. 計算完全和上面相类似，結果給

出

$$\eta = \frac{1}{3} n\bar{c}lm. \tag{11.48}$$

因此通过比較(11.47)和(11.48)，我們有

$$\lambda = \eta \frac{c_V}{m} = \eta \frac{C_V}{M}, \tag{11.49}$$

这里 C_V 是克分子热容量而 M 是分子量.

(11.49)是我們从初等理論得到的，但幷不精确. 的确对于沒有內部自由度的分子譬如象一些惰性气体，分子的能就是它的平动能. 然而即使允許对所有各种速率 c 的分子使用同一个自由路程 l，通过 $z = z_0$ 平面被輸运的能量还是要比由(11.46)所給出的大得多；因为 c 的正确的平均不是 $\bar{c}$，而是以动能或 c^2 为权重的 c 的平均. 因此对于单原子气体，我們預期 λ 是大于

$$\eta \frac{3R}{2M}.$$

更完整的运动論計算証实了这个結論. 事实上对于单原子气体正确的結果是十分精确地由下式給出：

$$\lambda = \eta \frac{15R}{4M}. \tag{11.50}$$

对于多原子分子，至今还沒有人做过在完善的运动論基础上的計算，这是因为我們缺乏关于在平动自由度和內部自由度之間能量迁移的定量知識. 由于这个原故，对于多原子分子气体中热传导还沒有精确的理論；同样，因为体积粘滞系数正是和分子平动与內部运动之間的这种能量迁移联系着的，我們也沒有体积粘滞系数的理論計算方法. 对于热传导，欧肯(Eucken)引进了一个簡单的假設，认为(11.49)对于內部自由度是正确的，而(11.50)对于平动自由度是正确的. 在这里所树立的規則，仅仅是把分子內能认为恰巧和相应于宏观速度的动量一样被輸运着，而平动能的輸运应該正确地加以"权重"，而且是遵守(11.50)的. 因此总輸运系数由下式給出：

$$\lambda = \eta \frac{C_V - \frac{3}{2}R}{M} + \frac{15}{4}\eta \frac{R}{M} = \frac{15}{4}\eta \frac{R}{M}\left(\frac{4}{15}\frac{C_V}{R} + \frac{3}{5}\right). \tag{11.51}$$

如果我們引进比热的比率 $\gamma = C_P/C_V$，那么(11.51)能够写成

$$\lambda = \frac{15}{4}\eta \frac{C_P}{\gamma M}\left[\frac{4}{15} + \frac{3}{5}(\gamma - 1)\right]. \tag{11.52}$$

用这个公式，热传导系数 λ 就能从热力学数据和粘滞系数 η 計算出来．事实上，在流体力学中，重要的量是所謂普兰特尔 (Prandtl) 数 P_r，它是比率 $\frac{C_p}{M}\frac{\eta}{\lambda}$．由 (11.52)，我們有

$$P_r = \frac{C_p}{M}\frac{\eta}{\lambda} = \frac{\gamma}{1 + \frac{9}{4}(\gamma - 1)}. \tag{11.53}$$

歐肯假設以及公式 (11.51)，(11.52) 和 (11.53) 成立的基础是：如果当分子碰撞时，内部自由度在能量迁移中实际上能跟得上平动自由度．对于轉动自由度，这可以是很正确的．然而对于振动自由度，这个假設可以是不正确的；因为大家都知道，分子振动的調整落后于其他自由度．因此如果气体的比热中有显著的振动部分，那么我們必須考慮(11.51)，(11.52)和(11.53)的正确与否．实驗的結果与此結論完全符合．在后面的一节(§ 11.9)中，我們将討論振动滞后的問題．

11.8. 二元混合物中的扩散

对扩散进行精确处理时所发生的困难和在粘滞性以及热传导問題中所发生的困难是相同的．按照我們在前几节所采用的步驟，我們先給出初等理論的結果，然后再指出更精密的分析結果．

让我們設想两种气体在平行于 z 軸的方向上相互扩散．在垂直于 z 軸的同一平面上的各点运动是相同的．因此气体垂直于 z 軸一层层地排列着．如果两种气体的分子在質量上和大小上相类似，則这种情形最简单．在其他情形下，由于分子質量和大小上的差别，当分子不断运动时，就有在气体中建立起压力差的趋势．气体自身用一較慢的宏观运动进行調整来抵消这个压力差．这宏观运动当然是沿着 z 軸上每一点进行的．让我們用 w_0 来表示在 z 軸增加的方向上的宏观速度，設两气体的密度分别是 n_1，n_2．那么 n_1，n_2 和 w_0 只是 z 的函数．在处理这个問題时，我們可以近似地假定气体的宏观速度和它的分子速度比較起来是很小的，并且我們还假定該混合物的比例在相当于一个分子的平均自由路程之内并无显著的变化，也就是說，气体状态是离热动平衡不远的．因此我們能够在每一点上应用麦克斯韦分布，其中每一点上两种組元的局部温度是相同的．

每单位时間穿过在 z 增加的方向上的平面 $z = z_0$ 处单位面积的第一种分子数因此是

$$\left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \iiint n_1 e^{-\frac{m_1}{2kT}[u^2+v^2+(w-w_0)^2]}\, w\, du\, dv\, dw, \tag{11.54}$$

其中有关 u 和 v 的积分限是从 $-\infty$ 到 $+\infty$,而 w 是从 0 到 ∞. 根据我們已經說明过的原則,n_1 必須算作是这样一个地点的值,即分子在它們最后一次碰撞后就是从該地点出发的. 那些沿着和 z 軸成 θ 角方向运动的分子,平均說来可以設想是来自 z 坐标为 $z_0-l\cos\theta$ 这一点的,在这点的 n_1 值可以取为

$$n_1=(n_1)_{z=z_0}-l\cos\theta\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right). \tag{11.55}$$

将 n_1 代入(11.54)中,此表达式就变成两个积分之差. 第一个积分是表达式(11.54),不过其中的 n_1 是拿到积分号外来了,而且 n_1 是取 $z=z_0$ 地点的数值. 此积分值很容易看出是

$$\frac{1}{2}(n_1)_{z=z_0}\left(\frac{1}{2}\bar{c}_1+w_0\right), \tag{11.56}$$

其中 $\bar{c}_1$ 表示所有第一种分子的平均分子速度,是从(11.11)計算而得. 第二个积分是

$$l\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)\left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2}\iiint e^{-\frac{m_1}{2kT}[u^2+v^2+(w-w_0)^2]}w\cos\theta\,du\,dv\,dw. \tag{11.57}$$

由于乘数 $l\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)$ 的出現,(11.57)本身就是一个第一級小量,因此在对它計算时可以令 $w_0=0$,用 w/c 代替 $\cos\theta$,它就变成

$$l\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)\left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2}\iiint e^{-\frac{m_1}{2kT}c^2}\frac{w^2}{c}\,du\,dv\,dw,$$

其中积分遍及所有 u、v 和 w 的正值. 这个积分很容易計算,只要注意到它的值恰好是对 u, v, w 所有值取积分所得到結果的一半,因此等于 $\frac{1}{2}l\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)$ 乘上 $\frac{w^2}{c}$ 对无宏观运动气体中所有分子的平均值. 这个平均值等于 $(u^2+v^2+w^2)/c$ 或 c 的平均的三分之一. 因此表示式(11.57)等于

$$\frac{1}{6}l\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)\bar{c}_1.$$

将此式与(11.56)合起来,我們就得到(11.54)的总值为

$$\frac{1}{2}n_1\left(\frac{1}{2}\bar{c}_1+w_0\right)-\frac{1}{6}l\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)\bar{c}_1, \tag{11.58}$$

其中所有的量都是在平面 $z=z_0$ 处計算的.

(11.58)是在 z 增加的方向上穿过平面 $z=z_0$ 处单位面积的总分子流. 在相反方向上,相应的分子流是

$$\frac{1}{2}n_1\left(\frac{1}{2}\bar{c}_1-w_0\right)+\frac{1}{6}l\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)\bar{c}_1. \tag{11.59}$$

在平面 $z=z_0$ 的正面，第一种分子的增加率（由每单位时間单位面积来度量）是以上两式之差。我們用 Γ_1 表示此值，即得

$$\Gamma_1=n_1w_0-\frac{1}{3}l_1\left(\frac{\partial n_1}{\partial z}\right)\bar{c}_1. \tag{11.60}$$

类似地，第二种分子的增加率是

$$\Gamma_2=n_2w_0-\frac{1}{3}l_2\left(\frac{\partial n_2}{\partial z}\right)\bar{c}_2. \tag{11.61}$$

如果气流是定常的，在每一个平面的总分子流必須是零，而这就要求

$$\Gamma_1+\Gamma_2=0, \tag{11.62}$$

又因为在整个气体中压力必須是常数，因此

$$n_1+n_2=\text{常数}. \tag{11.63}$$

微分后得

$$\frac{\partial n_1}{\partial z}+\frac{\partial n_2}{\partial z}=0. \tag{11.64}$$

从这些式中消去 w_0，我們就得到

$$-\Gamma_1=\Gamma_2=\frac{1}{3}\frac{n_1l_2\bar{c}_2+n_2l_1\bar{c}_1}{n_1+n_2}\frac{\partial n_1}{\partial z}. \tag{11.65}$$

我們知道，宏观扩散理論中的斐克定律为

$$J_1=-\mathscr{D}_{12}\frac{\partial\rho_1}{\partial z}, \tag{11.66}$$

其中 ρ_1 是第一种气体的密度，J_1 是单位时間內在 z 增加的方向上通过 z_0 处单位面积的质量，因此有下列关系：

$$J_1=m_1\Gamma_1,\quad \rho_1=m_1n_1, \tag{11.67}$$

其中 m_1 是一个第一种分子的质量，由此(11.66)可化成

$$\Gamma_1=-\mathscr{D}_{12}\frac{\partial n_1}{\partial z}. \tag{11.68}$$

将上式与(11.65)比較，我們就得到扩散系数如下：

$$\mathscr{D}_{12}=\frac{1}{3}\frac{n_1l_2\bar{c}_2+n_2l_1\bar{c}_1}{n_1+n_2}. \tag{11.69}$$

目前的問題是如何能把两个自由路程 l_1 和 l_2 与这些分子的性质联系起来。斯武瀋和麦克斯韦由公式(11.13)得到启发，提議对于弹性球这两个自由路程可以由下列公式計算：

$$l_1 = \frac{1}{\sqrt{\left(1+\frac{m_1}{m_2}\right)}\pi n_2 D_{12}^2} \quad 和 \quad l_2 = \frac{1}{\sqrt{\left(1+\frac{m_2}{m_1}\right)}\pi n_1 D_{12}^2}, \tag{11.70}$$

其中 D_{12} 是两种分子直径的算术平均．利用这些关于 l_1 和 l_2 的公式，(11.69)可以写成

$$\mathscr{D}_{12} = \frac{\sqrt{m_1}\bar{c}_2 + \sqrt{m_2}\bar{c}_1}{3\pi(n_1+n_2)D_{12}^2\sqrt{(m_1+m_2)}} = \frac{2}{3\pi(n_1+n_2)D_{12}^2}\sqrt{\frac{2kT}{\pi}\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)}. \tag{11.71}$$

由于 $(n_1+n_2)kT = PV$，而 $V=1$，因为 n_1，n_2 的定义是单位体积的分子数，根据第五章的(5.3)，(11.71)就能写成

$$\mathscr{D}_{12} = \frac{4}{3\pi^{3/2}}k\sqrt{R}\,\frac{\sqrt{T^3(M_1+M_2)/2M_1M_2}}{PD_{12}^2}$$

或者

$$\mathscr{D}_{12} = 0.002960\,\frac{\sqrt{T^3(M_1+M_2)/2M_1M_2}}{PD_{12}^2}\ (厘米^2/秒), \tag{11.72}$$

其中 T 是以 °K 为单位的絕对温度，M_1 和 M_2 分别是第一种和第二种分子的分子量，P 是以大气压計算的压力，而 D_{12} 是以埃为单位的平均分子碰撞直径．

我們对于扩散系数的計算結果当然不可能是十分精确的，因为在不同阶段上我們曾引进了許多不同的近似．利用更完善的运动論，并对第一种和第二种分子之間的作用采用林納德-琼斯势(8.81)，赫許費尔特和他的同事曾作出詳細的計算．他們对有关于二元混合物的扩散系数的結果写成

$$\mathscr{D}_{12} = 0.0026280\,\frac{\sqrt{T^3(M_1+M_2)/2M_1M_2}}{PD_{12}^2\Omega^{(1,1)}(T/\theta_{l_{12}})}\ (厘米^2/秒), \tag{11.73}$$

其中 D_{12} 是以埃为单位的分子間标准距离，在这样的距离时相互作用势为零，而 $\Omega^{(1,1)}$ 是温度比率 $T/\theta_{l_{12}}$ 的函数．$\theta_{l_{12}}$ 是不同种类分子相互作用的特性温度．当我們对于这些参数无精确的知識可以利用时，我們就采用一条經驗規律：取 D_{12} 是关于第一种分子和第二种分子 D 值的算术平均，而取 $\theta_{l_{12}}$ 是对于第一种和第二种分子的几何平均．函数 $\Omega^{(1,1)}$ 的数值已在表 11.3 中列出，它随温度的增加而減小，这說明了在逼近于高温的时候，由于碰撞的动能加大了，碰撞直径就变得較小．这也就是說，$\Omega^{(1,1)}$ 随温度的变化是十分类似于 $\Omega^{(2,2)}$ 的变化，也可应用我們以前的由于分子的非刚性的簡单解释来估計它．

(11.72)和(11.73)指出，按照目前所采用的近似，此两組元扩散系数 $\mathscr{D}_{12}$ 是和混合物組成无关的．更加精确的公式指出，它和組成有很小的关系．在多組元气体中，

扩散的一般理論已經由上面所提到过的作者作出，但是公式是很复杂，用起来不方便，这里就不再加以討論了，讀者可参看赫許費尔特的书.

11.9. 弛豫时間和体积粘滞系数

我們已經提到过这样的事实，即分子的轉动可以很快地跟随着平移运动达到平衡值，而分子的振动一般是遥远地落后的．要表示出这种落后的一个方法就是对于分子的每个自由度引进一个弛豫时間，其定义如下：

$$\tau_l \frac{D}{Dt}(e^{(l)}) = e_0^{(l)} - e^{(l)}, \tag{11.74}$$

其中 $e^{(l)}$ 是分子第 l 个自由度的能量，$e_0^{(l)}$ 是相应于当地气体状况下的 $e^{(l)}$ 平衡值．(11.74)指出这种逼近平衡是指数式的而且此偏差在时間 τ_l 时将变成 $1/e$.

对于平动自由度，麦克斯韦已經指出，τ_l 是由下式給定的：

$$\tau_{平动} = \frac{\eta}{P}. \tag{11.75}$$

例如，空气在 0°C 时粘滞系数是 0.000172 泊．于是在一个大气压力下，$\tau_{平动} = 1.7 \times 10^{-10}$ 秒，这是和分子走过一平均自由路程所需的时間是可以相比較的，和我們的預想是一致的．分子的平动能在經过分子走过几个平均自由路程的时間内实际上就达到平衡了．关于轉动弛豫时間的实驗数据比較少，但是还可以看出轉动的弛豫时間比平移运动的弛豫时間稍大，但数量級上是相同的．从欧肯近似式可用于当振动能可以忽略时在常温下的双原子分子气体这一点，也証实了上述說法．关于振动弛豫时間，从实驗上看要比平动弛豫时間来得大．双原子分子在普通温度下振动弛豫时間值是从 10^{-6} 到 10^{-5} 秒．最近，許瓦尔兹 (Schwartz)，史劳斯基(Slawsky)及赫兹費尔 (Herzfeld)[1] 給出了一个关于振动弛豫时間的理論計算方法．对于多原子分子，研究得最多的是 CO_2，在普通温度下振动弛豫时間是 10^{-5} 秒．但是当有少量水蒸气出現时，此值可以降低到 2×10^{-6} 秒．在这里，杂质起了有助于把能量迁移到振动自由度的催化剂的作用．

从运动論的观点看来，气体粘滞性是由于要达到相应于局部状况的能量平衡值有一定的弛豫时間．对于平动自由度这是很清楚的．我們已經講过，这体积粘滞性 κ 是内部自由度弛豫的結果．事实上，可以指出，体积粘滞性和弛豫时間的关系是由

---

1) Schwartz, Slawsky and Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, **20** (1952), 1951; **22** (1954), 1768.

下列公式[1]联系着：

$$\kappa = \frac{nk^2T}{(c_V)^2}\sum_i c_V^{(i)}\tau_i, \tag{11.76}$$

其中 $c_V^{(i)}$ 是特定的自由度对于每个分子平均比热的部分值．无論如何，除了这些例如声波的周期性現象之外．我們不能把任何一个比平动弛豫时間要長得多的滞后現象作为一种粘滞性来描写，那是不合理的；因为长的弛豫时間意味着一种在很多平均自由路程上累积的效应，因此我們不应当企图簡单地由体积粘滞性来說明振动的弛豫．另一方面，与平动自由度有同样数量級的轉动弛豫可以用体积粘滞性来說明．实际上，取轉动弛豫等于 (11.75) 的平动弛豫，再注意到对于**綫性分子**，$c_V = \frac{5}{2}k$，$c_V^{(i)} = k$，我們就有

$$\kappa = \frac{nk^2T}{\left(\frac{5}{2}k\right)^2}k\frac{\eta}{P} = \frac{4}{25}\eta, \tag{11.77}$$

对于**非綫性分子**，$c_V = 3k$，$c_V^{(i)} = \frac{3}{2}k$，那么

$$\kappa = \frac{nk^2T}{(3k)^2}\frac{3}{2}k\frac{\eta}{P} = \frac{1}{6}\eta. \tag{11.78}$$

实际上轉动弛豫一般比平动弛豫略大，因而 κ 应比上式所指出的为大．对于具有可忽略振动能的分子，从体积粘滞系数实驗数据看来是和这些理論結果相符合的．

11.10. 稠密气体的輸运过程

在前几节中所討論的輸运过程性質，都是为了稀薄气体或者是遵守理想气体定律的气体而作的．我們看到，即使对于在这些簡单情形下去計算粘滞性、扩散和热传导也是十分困难的．至于稠密气体，在那里理想气体中分子之間近乎独立的情形不再保持了，我們可以預期到理論計算是异常复杂的．事实上也确实是如此，实际上稠密气体的輸运过程的数值計算直到現在还沒有得到一些进展（尽管关于这种情形下的一种形式理論已經发展起来）．但是我們可以采用象討論稠密气体的物态方程时所采用的方法，利用对比态原理，可以得到有关于实驗数据的一張无量綱的图．从 § 9.7 中我們知道，气态是由两个无量綱参数 T/θ_1 和 $PD^3/(-\epsilon^*)$ 来表征的（如果分子相互作用定律是由两个常数所决定的，例如林納德-琼斯势）．在另一方面，我們前

---

1) 参看王承书和 Uhlenbeck, University of Michigan, Engineering Research Institute, Report No. CM-681 (1951).

而关于輸运性质的关系在量綱上确实是正确的，而仅有的缺点是只用了两个参数中的一个参数 T/θ_1，而把压力参数 $PD^{*3}/(-\epsilon^*)$ 作为很小而忽略了．如此要推广它們是很容易的．例如普遍粘滞性公式能从(11.42)得到：

$$\eta \times 10^7 = 266.93 \frac{\sqrt{MT}}{D^2\Omega^{(2,2)}(T/\theta_1,\ PD^3/-\epsilon^*)}, \tag{11.79}$$

其中唯一的困难是目前 $\Omega^{(2,2)}$ 为两个变数的函数，而且还无法在理論上加以决定．但是这个函数是能够和实驗数据相对照而加以决定的． 这是一种对比态的方法，該法首先由卡墨林・昂尼斯(1881)提出幷加以应用的．

事实上，令对比物态方程中的无量綱参数是对比温度 $T_r = T/T_{cr}$ 和对比压力 $P_r = P/P_{cr}$，其中 T_{cr}，P_{cr} 是临界温度和临界压力． 那么如果 η_{cr} 是在临界态的粘滞系数（在临界态时，$T/T_{cr} = 1$ 而 $P/P_{cr} = 1$），我們能够写比率 η/η_{cr}（"对比粘滞系数"）如下：

$$\eta/\eta_{cr} = \eta_r(P_r,\ T_r). \tag{11.80}$$

关于 η_r 的图可以利用实驗数据加以构成． 图 11.7 是胡根 (Hougen) 和华特逊 (Watson)[1] 所构成的一张較大图表的粗略輪廓． 注意到接近临界态时粘滞系数随着温度的減少而增加，这件事是很有意义的．这种行为和稀薄气体完全相反，而和液态的行为相似．当然要决定粘滞系数 η，我們仍然必須要知道 η_{cr} 的值．这可以将图中 $P_r = 0$ 的値和(11.42)相对照求出．或者粗略地，我們能够計算 η_{cr} 如下：

$$\eta_{cr} \times 10^7 = 616 \frac{\sqrt{MT_{cr}}}{V_{cr}^{2/3}}, \tag{11.81}$$

其中 η_{cr} 是以克/厘米-秒为单位；M 是分子量；T_{cr} 以 °K 为单位而 V_{cr} 是临界体积，以厘米^{3}为单位．

完全类似的处理能够应用到热传导系数和扩散系数上去，在每一种情形下，对比系数都作为 T_r 和 P_r 的函数，然而在目前还沒有足够数据做出关于这些对比系数的图．

11.11. 液体的粘滞系数

对比物态的方法原则上能扩展到液态中． 关于液体中产生粘滞性的机构，我們能够做出一种与以前不同的簡单模型，幷且对于液体，一种有用而簡单的理論已經能

1) Hougen and Watson, "Chemical Process Principles", John Wiley, 1947.

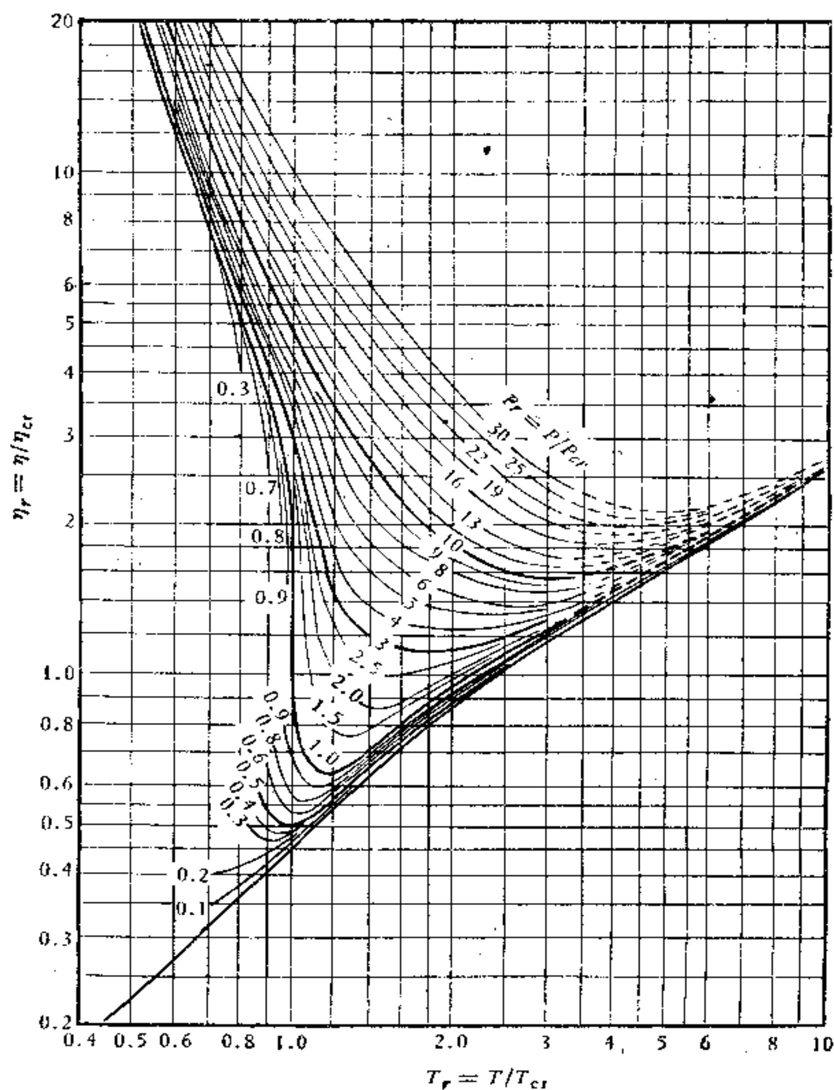


图 11.7.

够用式子表示出来.

关于在所考虑的情况下，单位时間中所預期的事件数，即所謂“比率”，它的基本方程是欧令方程[1]

$$k' = \beta(kT/h)e^{-\Delta G/RT} = \beta(kT/h)e^{\Delta S/R}e^{-\Delta H/RT}, \tag{11.82}$$

1) 参看 Glasstone, Laidler and Eyring, "Theory of Rate Processes", McGraw Hill, 1941.

其中 ΔG, ΔH 和 ΔS 分别是为了激发每一克分子所需的吉布斯自由能，焓和熵．激发意味着系統是处在一个能量較高的状态上，准备着我們所关心的事件发生．k 是波尔兹曼常数，T 是絕对溫度，h 是普朗克常数，R 是普适气体常数．所以因子 kT/h 为了满足时率常数的要求，它具有时間倒数的量綱．β 因此是无量綱的，而且称为传递系数，它是当系統处在激发态时，过程实际上发生的概率．对于大多数較順利的时率过程，β 在 1/2 和 1 之間变化，而在我們的討論中，假定它等于 1.

很明显，为了把这理論应用到扩散、粘滞性和热导率的研究中，必須要假設有某一类型的机构起着使分子流动的作用，其中存在着一步慢的过程，这一步慢过程也就是我們所謂的"激发态"．我們必須知道包含在一基本流动过程中的分子数目，但精确机构的描述并不是必須的．而且要严格确定是一个、二个或是更多数分子合作起来执行的基本流动过程那是不可能的．欧令提出流动在每一时候通常只包含一个分子，因此时率过程是单分子的．这結果和实驗符合得很好，而且可以得到激发能和激发熵，它們的大小可以在一簡单的单分子模型的基础上加以說明．

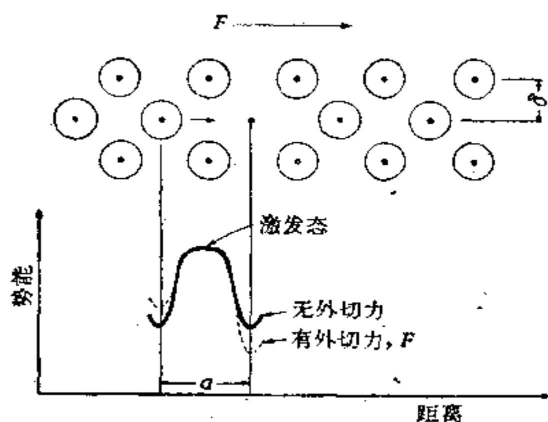


图 11.8.

为了要描写粘性流动过程，让我們来考虑一个液体模型（其中每单位体积有 n 个分子）表示在图 11.8 中．正如第九章一样，我們想象液体具有一种类似晶格的結构，并且分子是被它們的邻居限制在它們各自的籠子中．設两格点位置間的距离是 a，而两分子相邻平面的距离是 δ．我們所考虑的基本过程是从一个分子到一邻近空位置的运动．为了要穿过由它的最近邻組成的"狭道"，这个漫游分子必須通过一高势能的区域或称势垒．这些都表示在图 11.8 中．如果系統上沒有外力存在时，"狭道"的势垒是对称的．如果存在一单位面积外力 F，使一层分子相对于另外一层发生位移的趋向时，則势垒就受到歪曲，因此如果分子跳跃和外力在同一方向上，那么分子就走"下坡路"，而如果跳跃是和外力方向相反时，分子就走"上坡路"．

让我們把一分子在所受力方向进入到一空穴中的运动定义为前进过程，那么分子在与所受力相反方向进入一空穴的运动就定义为后退过程．令 k_f' 和 k_b' 是前进和后退过程的頻率，于是流体相对于格点位置在所加力的方向上的淨流动速度是

$$v_0 = a(k_f' - k_r').$$

频率 k_f' 和 k_r' 是由(11.81)所给出，但对于这两过程的自由能是不同的，因为前进过程比后退过程容易．作用于一指定分子上，而且使它运动的力是单位面积力 F 乘上与一分子有关的面积 $1/n\delta$．这个力 $F/n\delta$ 的作用是使得向相反方向跳跃的激发能减小．如果激发态是处于两格点位置之間；外力在移动該分子經过 $\frac{1}{2}a$ 距离而变成激发态所做的功是 $\frac{1}{2}\frac{aF}{n\delta}$．由于这个功的原故，在两个方向上的激发能受到了改变．因此頻率 k_f' 和 k_r' 可以写成

$$k_f' = k_0'e^{-aF/2\delta nkT}, \quad k_r' = k_0'e^{+aF/2\delta nkT}, \tag{11.83}$$

其中 k_0' 是 k_f' 和 k_r' 在外力 F 不存在时的数值，于是一层相对于其邻近一层的淨流动速度是

$$v_0 = a(k_f' - k_r') = 2ak_0' \sinh (aF/2\delta nkT). \tag{11.84}$$

切应力和切向运动之比也就是粘滞系数，因此用公式(11.83)，我們得到

$$\eta = \frac{F}{v_0/\delta} = \frac{F\delta}{2ak_0' \sinh(aF/2\delta nkT)}. \tag{11.85}$$

当应力 F 很小时，双曲正弦就可以用 $aF/2\delta nkT$ 来代替，那么

$$\eta = \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 \frac{nkT}{k_0'} = \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 nhe^{\Delta G/RT}. \tag{11.86}$$

通常为了簡单起見，假定在两分子层之間的距离 δ 是与两格点之間的距离相同的，因为因子 $(\delta/a)^2$ 等于1．

(11.86)給出了通过激发自由能来表示粘滞性的公式．自由能 ΔG 的量是可以从实驗来求得．因为要造成一空穴相邻分子之間的鍵必須断裂，并且它和汽化过程中所断裂的鍵是相同的，由此可以推出形成一空穴(一分子体积度的大小)所需要的能量就是汽化能 $\Delta E_{汽化}$．因此可以推测：激发自由能是和汽化能成正比的．但是汽化焓 $\Delta H_{汽化} = \Delta E_{汽化} + RT$ 是一个比 $\Delta E_{汽化}$ 更为我們熟知的量．实际上发现

$$\Delta G = \Delta E_{汽化}/2.45, \tag{11.87}$$

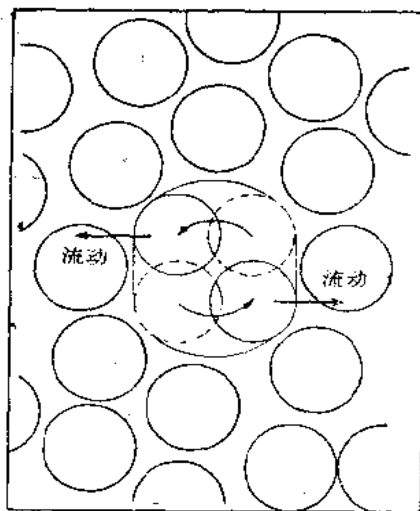


图 11.9.

这个公式指出：激发自由能还不到为形成一个分子体积大小的空穴所需的能量，要解

释粘性流动过程，空穴大小只能是一个分子体积度的一个分数. 图 11.9 显示了具有这种結果的粘性流动的一个可能的机构. 这里一对分子一同挤出去，經过了 90° 的轉动，然后分开. 所需要的額外体积将是一个分子体积的 1/3 大小的数量.

(11.86)能够写成

$$\eta = 0.003990\,\frac{e^{\Delta E_{汽化}/2.45RT}}{V^L}, \tag{11.88}$$

其中 η 是以克/厘米-秒为单位; V^L 是一克分子液体的体积，以厘米^3 为单位. 很明显，液体的粘滞性是随着温度的上升而下降的. 这个行为与稀薄气体是相反的.

如果液体是正常液体，那么我們就可以从特罗頓定律估計这汽化能

$$\Delta E_{汽化} \cong 9.4RT_b,$$

其中 T_b 是在一个大气压下的沸点. 于是我們对于正常液体有

$$\eta \cong 0.00399\,\frac{e^{3.83T_b/T}}{V^L}, \tag{11.89}$$

这公式对于粗略估計来說是很方便的.

在液体中的扩散理論很容易从以上所概略提到的粘性理論导出，然而理論的結果是和实驗数据不相符合的；因此在这里，我們并不探究这簡单却又不适用的理論.

11.12. 液体的热传导

根据(11.47)，我們在稀薄气体中热传导的初等理論給出的热传导率是 $\frac{1}{3}\bar{c}l(nc_V)$，$(nc_V)$ 是每单位体积的定容热容量. 在稀薄气体的情形下，能量的載运者是分子本身，而能量是包含在分子的平移运动之中. 在液体中，正如在固体中一样，能量是包含在弹性振动的横波与縱波之中，也就是在声波之中. 能量的載运者因此就是这些声波. 于是对于液体热传导，我們仍然能够利用上面的公式，只要我們把 $\bar{c}$ 解释成声波的传播速度. 如果对于縱波和横波，我們不加区别的話，即得

$$\bar{c} \sim \frac{1}{\sqrt{\rho\beta}}, \tag{11.90}$$

其中 ρ 是該液体的密度而 β 是等温压縮系数. l 就必須是这些弹性波的平均自由路程. 但是由于液体"晶格結构"的不規則性，波要受到散射和衍射. 液体局部規則結构的大小是液体中分子間隔的数量級. 因此如果 V 是每个分子的液体体积，那么

$$l \sim V^{1/3}, \tag{11.91}$$

l 因此是几个埃的数量級.

当 l 只有 10^{-7} 厘米数量級而 $\bar{c}$ 是与 10^5 厘米/秒差不多大小时，格波的特征时間必須是 10^{-12} 秒. 正如以前在 § 11.9 中所述的，有关分子内部自由度的弛豫时間要比这大得多. 因此"晶格能"仅仅是由弹性波运載，而分子的內部自由度并不参与到热传导中去. 对于液体平动自由度，每克分子热容量粗略地是 $3R$，根据(9.85)，于是

$$(nc_V) \sim \frac{3R}{V^L}, \tag{11.92}$$

其中 V^L 也是該液体的克分子体积.

联系(11.90)，(11.91)与(11.92)之后，我們得到

$$\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{\rho\beta}} V^{1/3} \frac{3R}{V^L},$$

其中有一个待定的比例因子. 将实驗数据代入以上表达式后，我們发現，这比例因子恰好为 1，这样做的最大誤差仅仅是 20%. 因为这实驗并不是一个容易作的实驗，理論公式的偏差看来大多数恰好是 λ 的实驗值的可靠度. 水的热传导率的精密数值已經測得了，其偏差仅仅是 1.3%. 因此在保証較好精确度的条件下，液体的热传导率是

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{\rho\beta}} \left(\frac{M}{\mathbf{N}\rho}\right)^{1/3} \frac{3R\rho}{M}, \tag{11.93}$$

其中 $\mathbf{N}$ 是阿伏加德罗常数而 M 是分子量. 将这方程和普遍公式 $\frac{1}{3}\bar{c}l(nc_V)$ 比較，可以看出，格波的平均自由路程近似地是分子間距离的三倍. 液体的局部結构可以用一个对于中心分子具有近乎 12 个近邻的立方晶格描繪出来，所謂格波传播的自由路程是三倍分子距离，这也是和以前第九章中所采用的液态概念相一致的.

只要分子量、密度和压縮系数已知，(11.93)就給出了热传导率. 对于正常液体，我們已經找到了一个关于 β 的表示式(9.98)，利用它我們就有

$$\lambda = \frac{3R}{\mathbf{N}^{1/3}} \left\{\frac{RT_b}{M}\left(101.6 - 82.4\frac{T}{T_b}\right)\right\}^{1/2} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{2/3}, \tag{11.94}$$

其中 T_b 也是在一个大气压时的沸点. 因此正常液体的热传导率，只要当分子量、密度和沸点已知时就能进行計算. 因为密度随温度減小，(11.94) 指出，正常液体的热传导率也随温度減小. 然而这減小并不象 (11.89) 所指出的粘滞性那样快. 因此这液体的普兰特尔数 $c_P\eta/M\lambda$ 一般是随温度增加而減小的.

11.13. 固体的热传导

当我們討論固体中的热传导时,我們必須注意在导体(象金属)以及在絕緣体(象离子晶体)之間的区别。理由是在导体的情形下,热的輸运主要是由金属中的自由电子所担任的。即使在一些較差的导体如鎳中,自由电子在室温下对热传导的貢献也达90%。在一些良导体象銅中,自由电子的重要性就更显著了。当然这对于液体金属也是同样正确的。至于絕緣体,热的传导是由格波运載的。如果我們用声速 c 代替 $\bar{c}$,用德拜的比热公式代替 c_V,于是我們也就能够应用公式(11.47)。然而在这里,我們对于不同頻率必須应用不同的自由路程 l。这是因为在固态晶体中,格波是要受到晶体中各种阻碍和晶格的缺陷而引起散射;小的阻碍和缺陷能使波长为短的波散射,波长为长的則不发生散射。因此 l 对于所有各种波长并非是一常数。事实上对于一个給定的固体,l 也可以是該固体温度的函数;因为温度可以改变該固体的不完整性。因此为了普遍起見,我們把 l 当作是頻率 ν 和温度 T 的函数。但是 c_V 是由(6.70)所給出的,因此

$$\lambda = 3nck\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\theta_D/T}\frac{\xi^4 e^{\xi} l(\xi T, T)\,d\xi}{(e^{\xi}-1)^2}, \tag{11.95}$$

其中 $\xi = h\nu/kT$,(11.95)是由馬金生(Makinson)[1]給出的关于晶格热传导率的一般公式。

計算固体热传导率的困难在于 $l(\xi T, T)$ 或是 $l(\nu, T)$。因为晶粒間界、杂质、相互干涉、位錯以及其他缺陷的緣故,$l(\xi T, T)$ 是和散射过程有关的。因此不但当我們确实知道了这些散射因素的分布和性质后,决定 l 的計算是十分复杂的,而且更坏的是,这些因素的数目和分布是很容易受到加在固体的机械影响而变化。然而我們能够从实驗数据推断由相当显著大小晶体組成的固体 l 的值。l 的值当温度下降时是增加的。因此对于 θ_D 以上的温度来說,因为 c_V 几乎是等于 $3k$ 的常数,这些 l 上的变化使得热传导系数 λ 随着温度的降低而增加,在高温时,l 等于几个晶格間隔 d 开始,温度愈低,l 愈大。l 的值継續随温度的下降而上升,直到它变成等于晶粒大小时为止。因此它是受晶粒大小限制的,而且如果温度还要下降,l 必須依旧保持在这个数値上。于是在十分低的温度时,λ 是和 c_V 成正比的,因而其变化类似 T^3。在温度稍高时,即温度在 θ_D 附近时,λ 将达到它的最大値。因此,多晶体聚集态的固

1) Makinson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **33** (1937), 371.

体的热传导系数的一般行为必须象图 11.10 所描出的. 在低温时，晶粒愈大则热传导性能愈好. 在另一方面，如果晶粒小到逼近晶格間隔时，象一些非晶体的冻結液体(如玻璃)，那么 l 永远限制在几个晶格間隔的大小上而且是一常数，对于这样一些非晶体物质，λ 和 c_V 成正比，而且从最低温度到最高温度时是平滑地上升的，这正如图 11.10 中的虛綫所示.

实际上的耐熔材料一般不是純粹晶体的，而是晶体和各种不同数量的非晶相物混合在一起做成的. 因此热传导是这两类共存相的热传导，而 λ 随温度 T 的行为在两种极端情形中間(如图 11.10 所描写的). 如果該混合物具有的晶相比非晶相多，在中等温度时，热传导率将随着温度上升而下降. 如果混合物具有的非晶相比晶相多，λ 将随温度而上升. 当这两种相具有一适当比例时，热传导系数可以在一相当大的温度范围内是一常数，而与温度无关. 从这事实看来，我們的理論虽然在原則上是正确的，然而要应用到一般固体結构材料中去，尝試預言出热传导率随温度变化的准确規律，看来一时希望不大.

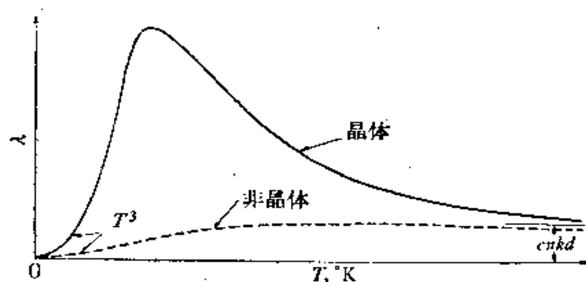


图 11.10.

11.14. 金属中的热传导

如果 c_V^{el} 是每个电子的电子比热，n^{el} 是每单位体积的电子数，l 是金属中电子的平均自由路程，而 v 是金属中电子的平均速度，那么我們就可以利用初等理論的理論結果(11.47)，得到由于金属中自由电子所引起的热传导率为

$$\lambda = \frac{1}{3} n^{el} c_V^{el} v l, \tag{11.96}$$

电子比热在以前已經計算过而由公式(6.140)，(6.141)和(6.143)給出. 温度一直到 $1000°K$，c_V^{el} 是与絕对温度成正比的. 电子速度的平均値依賴于該电子的动能. 但是根据前面的公式(6.135)，每一电子的动能是

$$\epsilon^* \left\{1 + \frac{1}{4} \pi^2 \left(\frac{kT}{\epsilon^*}\right)^2\right\}.$$

但是 kT/ϵ^* 在中等温度以下是十分小的，因此电子的动能几乎是一常数，也就是說

v 几乎是一常数.

电子的平均自由路程 l 的值完全是由金属中电子的散射过程决定的. 如果金属晶格是完整的，由于晶格所产生的势就是完全周期性的，于是电子将无阻碍地运动而 l 将是无限的. 然而实际上在晶格中由于下列原因的存在，周期性是不完全的：

a）格点上原子由于它們的热运动而离开了它們的平衡位置所产生的位移；

b）在固溶体中外来原子造成的晶格的弹性畸变；

c）由于位錯、晶粒間界等所引起的晶格断裂.

在中等温度时，a）是最重要的散射因素，我們可以論証：平均自由路程是和热运动的原子位移的平均平方成正比的. 但是位移的均方是任一簡諧振子的动能，因而是和晶格振动的动能成正比的，在中温时这就是和 T 成正比. 因此，在这样一些温度时，l 是和 T 成反比的. 于是(11.96)指出，在中温时热传导系数 λ 是与温度无关的，这已被实驗所証实.

在十分高温时，对于某些金属由(6.141)，(6.143)所定义的特性电子温度 θ_e，对于电子可以低得足够使其状态属于非退化的，于是电子的动能正比于 T 而 c_V^{el} 是一个常数，v 是正比于 $\sqrt{T}$. 那么电子热传导率随温度 $\frac{1}{\sqrt{T}}$ 而变化，也就是說：λ 在十分高温时可以減小.

在十分低温时，电子的散射也不是由晶格的热振动所控制了，因为它是太小而不能起作用. 在另一方面，原因 c）变得重要了. 但是这种晶体的缺陷对任何一种晶体来說在大小上是固定的，因而在十分低温时 l 是常数. 因此 v 和 l 都与温度有关，然而 c_V^{el} 却和温度成正比. 所以在十分低温时，电子热传导率随着温度作綫性变化.

从整个温度范围看来，电子热传导率的变化就必須象图 11.11 所表示的. 因此在十分低温时，电子对热传导率的貢献是相当小的. 根据前面一节的討論，晶格对热传导率的貢献在低温时倒是相当显著的. 事实上，总热传导率 λ 可以用图 11.11 中的虛綫来表示. 从图上可以看出，在十分低温时格波在运載能量上的重要性，在低温情况下，絕緣体和导体的

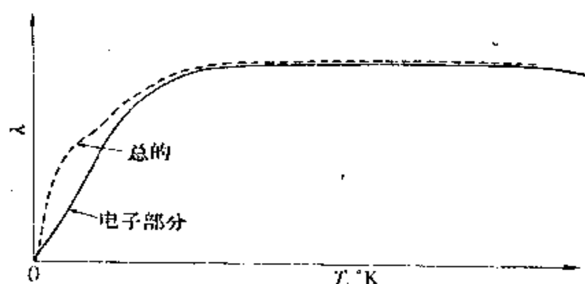


图 11.11.

差别也不象中温和高温时那样显著[1].

金属中的自由电子也是金属导电的媒介. 一电子在两次碰撞之間的平均时間是 l/v, 在这段时間中, 电場 X 給电子一个加速度 eX/m_e, 其中 e 是电子电荷, m_e 是电子质量. 由于这加速度使得在自由路程末端的速度成为 $\frac{eX}{m_e}\frac{l}{v}$ 并具有一平均速度为 $u=\frac{eX}{2m_e}\frac{l}{v}$, 这就是在电場方向上的速度和无規則热运动的迭加. 在第二次碰撞时, 这个附加速度也无規則地轉成各个方向而轉变成热运动. 如果每单位体积有 n^{el} 个电子, 这电流密度是 $j=n^{el}eu$, 而从欧姆定律得到**电阻率** ρ 是

$$\rho=\frac{X}{j}=\frac{2m_e v}{n^{el}e^2 l}. \tag{11.97}$$

因为 l 按 $1/T$ 形式改变, v 几乎是常数, ρ 就应随 T 的形式改变. 这一点已被实驗所証实. 这样对于中等温度, 电阻率随温度作綫性的增加.

根据(6.140)和(6.141),

$$c_V^{el}=\frac{\pi^2}{2}k\frac{T}{\Theta_e}.$$

如果我們忽略格波在常温下对热传导的微小作用, 那么(11.96)給出

$$\lambda=\frac{1}{3}lvn^{el}\frac{\pi^2}{2}k\frac{T}{\Theta_e}. \tag{11.98}$$

将(11.97)乘上(11.98), 我們得到

$$\frac{\rho\lambda}{T}=\left(\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2}{e^2}\right)\frac{m_e v^2}{k\Theta_e}. \tag{11.99}$$

但 $m_e v^2$ 是电子动能的二倍, 而且根据(6.135)是近似地等于 $2\epsilon^*=\frac{6}{5}k\Theta_e$, 如此

$$\frac{\rho\lambda}{T}=\frac{2\pi^2}{5}\frac{k^2}{e^2}=2.94\times10^{-8}\text{ 伏特}^2{}^\circ\text{K}^{-2}. \tag{11.100}$$

这是**惠特曼-弗兰兹**(Wiedmann-Franz)**常数**. 对于大多数金属, 实驗值和这理論値十分相近, 这正是表 11.4 所表示的. 这規律說明导热好的金属象銀和銅, 它們的 λ

表 11.4. 惠特曼-弗兰兹常数 (单位 10^{-8} 伏特^2°K^{-2})

金 属	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Pb	Fe
$T=291$°K	2.28	2.36	2.43	2.31	2.42	2.45	2.88
$T=373$°K	2.32	2.37	2.45	2.33	2.43	2.51	3.00

1) 关于实驗数据, 例如参看 Estermann and Zimmerman, *J. Appl. Phys.*, **25** (1952), 578.

大，从而 ρ 必然小，也就是电阻率小、导电能力也好；这是完全符合我們的日常观察的。本节的計算給这一实践結果以理論上的解說，說明不論导热也好，导电也好，决定它們的因素是一样的，都是电子在金属中的活动，对电子的运动阻碍愈少，导热、导电就愈好。

第十二章　中子的扩散和减速

在前一章的引言里我們早已講过，用几率分布函数的完整的运动論方法去研究輸运过程，即使对于稀薄气体，也有着数学上的极大的复杂性，这是因为几率分布函数所滿足的方程是非綫性的．但是并不是在所有的情况下，几率分布函数所滿足的方程都是非綫性的：假如所研究的介質包含有两类粒子 A 和 B，而 B 种粒子的数量大大超过 A 种粒子的数量，而且如果問題的物理情况是，只需要考虑 A 种粒子对热力学平衡状态的偏离，那么 B 种粒子的状态主要取决于和它同种粒子的相互作用，而且它們的分布函数与 A 种粒子的存在无关．因此，在計算 A 种粒子的分布函数时，关于碰撞效应，我們只需要考虑 A 种粒子与 B 种粒子的碰撞就够了；A 种粒子与 A 种粒子之間的碰撞要比 A 种粒子与 B 种粒子碰撞少得多，是二級效应，所以是可以忽略掉的．这样，对于 A 种粒子的分布函数來說，碰撞效应是綫性的．所以对这一种情形，由运动論給出的是綫性方程而不是非綫性方程．因此，数学問題就大大地簡化了．

金屬中自由电子的劳伦兹理論，就是属于这种情况的一个例子．自由电子的劳伦兹理論中，A 种粒子是电子，B 种粒子是原子．由于自由电子理論中的基本近似有問題，即使按照运动論作完全正确的分析，其計算結果也是不精确的．所以我們不在这里討論这个例子，讀者可以参看其他的教科书[1]．另外一个例子是，在核反应堆中的中子扩散和减速問題．在这个問題中，A 种粒子是中子，B 种粒子是反应堆材料中的其他原子的原子核．假如反应堆并不是在能量发生率非常高的情形下工作，那么中子密度要比原子核密度小得多．因此，对于一个功率較低或者中等的反应堆来說，中子的扩散和减速是一个綫性的运动論問題．我們将在本章中討論这个問題，作为輸运过程完整的运动論方法的一个簡单的实例．这里的材料采自馬夏克（Marshak）、勃洛克（Brooks）和赫維玆（Hurwitz）[2] 的工作．

12.1．中子在純吸收介質中的扩散

我們从"中子物理"开始討論，先不考虑碰撞后中子的减速，也就是認为碰撞是完

1) 可参閱 Chapman and Cowling, "Mathematical Theory of Nonuniform Gases", Cambridge, 1939, 第 18 章．

2) Marshak, Brooks and Hurwitz, *Nucleonics*, **4**, May; **5**, July (1949).

全弹性的，在碰撞过程里中子沒有能量的变化．在空間体积单元 $d\boldsymbol{r}=dxdydz$ 里，在时間 t，速度矢量在 $\boldsymbol{\Omega}$ 方向和 $\boldsymbol{\Omega}+d\boldsymbol{\Omega}$ 之間的中子数目表示为

$$N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t)d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{\Omega}, \tag{12.1}$$

$N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t)$ 是一个标量函数，事实上它就是我們問題中的分布函数．假如 V 是中子的速率为一个常数，那么中子数 N 的全部变化率为

$$\frac{DN}{Dt}=\frac{\partial N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t)}{\partial t}+V\boldsymbol{\Omega}\cdot\nabla N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t). \tag{12.2}$$

式中右边第一項代表局部变化，第二項是由于中子自身运动所引起的变化．引起分布函数的这些变化，其原因有三：第一，由于碰撞所产生的散射与吸收的效果使 $N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t)$ 減少．吸收完全取消了这个中子；散射則变更了中子运动的方向，因之变更了 $\boldsymbol{\Omega}$．第二，正如散射可以使中子跑出 $d\boldsymbol{\Omega}$ 的范围以外，散射也能使在 $d\boldsymbol{\Omega}$ 范围以外的中子跑到 $d\boldsymbol{\Omega}$ 范围里来，也就是中子能被散射到 $d\boldsymbol{\Omega}$ 范围里来．第三，也就是最后一个关于分布函数 $N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t)$ 的变化的原因，当然是速率为 V 的中子产生，也就是由于有中子源的存在而产生的变化．

为了把这些想法定量地表示出来，我們引入作用截面或称碰撞截面的概念．当一个中子打击在一个靶子(原子)上，那么出現了一次碰撞而产生某一个作用，这个作用的几率显然和靶子的大小成正比，因此这个作用的几率可以換算成靶子的大小，而这靶子的大小称为作用截面(它的大小依賴于我們所考虑的作用，是散射或是吸收)．单位体积里总的靶子的大小等于这截面乘以单位体积里的靶子的数目(或者原子数目)．我們令 σ 表示单位体积里总的散射和吸收截面，那么单位时間里在单位体积里起散射和吸收的几率是 $V\sigma$．每一次起作用都使得一个中子跑到 $d\boldsymbol{\Omega}$ 范围以外去．因此，由于这原因而产生的分布函数的变化率是 $-N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t)V\sigma$．

相似地，現在令 σ_s 是单位体积里的总散射截面．那么在单位时間里在 $\boldsymbol{\Omega}'$ 方向的一个范围 $d\boldsymbol{\Omega}'$ 里的中子，散射的数目是 $N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega}',t)V\sigma_s d\boldsymbol{\Omega}'$．但是并不是所有被散射的中子在散射之后都由原来的 $\boldsymbol{\Omega}'$ 方向变成 $\boldsymbol{\Omega}$ 方向，因此我們要用一个分数 F 来表示究竟有多少中子从 $\boldsymbol{\Omega}'$ 方向变到 $\boldsymbol{\Omega}$ 方向．显然 F 依賴于 $\boldsymbol{\Omega}$ 和 $\boldsymbol{\Omega}'$ 之間的角度，它是 $\boldsymbol{\Omega}$ 和 $\boldsymbol{\Omega}'$ 之間夹角的余弦的函数，也即 F 是 $\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{\Omega}'$ 的函数．所以在范围 $d\boldsymbol{\Omega}'$ 里取中子从 $\boldsymbol{\Omega}'$ 方向散射到 $\boldsymbol{\Omega}$ 方向的中子数是 $N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega}',t)V\sigma_s F(\boldsymbol{\Omega},\boldsymbol{\Omega}')d\boldsymbol{\Omega}'$．对 $\boldsymbol{\Omega}'$ 作积分，則得到散射到 $\boldsymbol{\Omega}$ 方向的中子的总数为

$$\int N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega}',t)V\sigma_s F(\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{\Omega}')d\boldsymbol{\Omega}'.$$

很显然,散射只能改变中子的方向,而不能改变中子总的数目,所以

$$\int F(\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{\Omega}')d\boldsymbol{\Omega}'=\int F(\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{\Omega}')d\boldsymbol{\Omega}=1. \tag{12.3}$$

假如我們把在 $\boldsymbol{r}$ 处单位体积里的中子源发射出来的中子是在 $\boldsymbol{\Omega}$ 方向上,在 $d\boldsymbol{\Omega}$ 范围里中子的数目表示为 $S(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t)$,那么由上面的討論,我們得到最后的关于分布函数的一个积分微分方程:

$$\frac{\partial N}{\partial t}+V\boldsymbol{\Omega}\cdot\nabla N=-NV\sigma+\int N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega}',t)V\sigma_sF(\boldsymbol{\Omega}\cdot\boldsymbol{\Omega}')d\boldsymbol{\Omega}'+S(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t). \tag{12.4}$$

这个方程与波尔兹曼为非均匀气体的气体分子分布函数推导的方程相应. 所有这种类型的方程都叫作**波尔兹曼方程**. 但是,正象我們前面所講过的那样,方程(12.4)对于未知量 N 是綫性的.

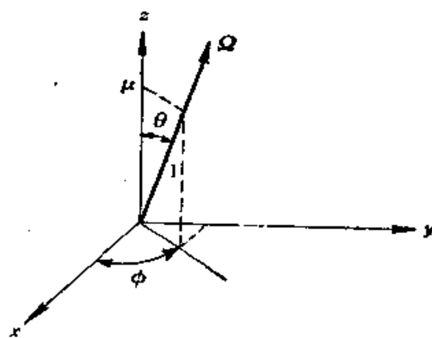


图 12.1.

假使我們暫时討論具有平面对称的、定常的情形,也就是一維定常的情形,那么我們的基本方程(12.4)就能够簡化. 因为是一維定常情形,所以可以去掉所有关于时間的考慮,源 S 仅是本性空間坐标 z 及 Ω 的函数. 此外,假如我們所考慮的源是**各向同性**的,則 S 仅为 z 的函数. 所以,N 是 z 和 μ 的函数,μ 是 $\boldsymbol{\Omega}$ 和 z 方向之間的夹角余弦. 換言之,在球极坐标中 $\mu=\cos\theta$. 設 ϕ 为經角,如图 12.1,那么我們有

$$S(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t)=S(z) \tag{12.5}$$

及

$$N(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\Omega},t)d\boldsymbol{\Omega}=N(z,\mu)d\mu d\phi. \tag{12.6}$$

因此波尔兹曼方程变为

$$V\mu\frac{\partial N}{\partial z}=-NV\sigma+\int N(z,\mu')V\sigma_sF(\mu_0)d\mu'd\phi'+S(z), \tag{12.7}$$

其中 μ_0 是初速度和末速度之間的夹角 θ_0 的余弦,利用三角关系,

$$\cos\theta_0=\cos\theta\cos\theta'+\sin\theta\sin\theta'\cos(\phi-\phi'),$$

我們就能写出 μ_0、μ 及 μ' 三者之間的关系:

$$\mu_0=\mu\mu'+\sqrt{1-\mu^2}\sqrt{1-\mu'^2}\cos(\phi-\phi'). \tag{12.8}$$

包括所有的 μ 和 ϕ 值的单位体积的中子数 N_0 为

$$N_0(z)=2\pi\int_{-1}^{+1}N(z,\mu)d\mu. \tag{12.9}$$

12.2. 点源和平面源之間的关系

虽然我們已經把普遍的波尔兹曼方程简化成一維情形，但实际上对于它的普遍性并没有多大损失。这是因为一个点源問題的解能够用平面源問題的解的微商来表示(所謂平面源就是分布在垂直于 z 軸的某一平面内具有某一强度分布的源)。为了弄清这一点，我們令 $g(r)$ 是点源情况下的中子密度 $N_0(\boldsymbol{r})$，也就是它是关于在 $r=0$ 点上有一单位强度源时的波尔兹曼方程的解。那么对于任意分布的各向同性源 $S_0(\boldsymbol{r})$，其相应的中子密度由下面的积分給出：

$$N_0(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}' S_0(\boldsymbol{r}') g(|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}|). \tag{12.10}$$

这是因为我們的波尔兹曼方程是綫性的，可以容許解互相迭加。

假如在特殊的情形下，$S(\boldsymbol{r}) = \delta(z)$，其中 $\delta(z)$ 是所謂脉冲 δ 函数，它的定义为

$$\int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \delta(z) dz = 1,\ \epsilon \to 0,\ \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \delta(z) f(z) dz = f(0), \tag{12.11}$$

那么，这个源是一个分布于整个 $z=0$ 平面上的，单位面积上有单位强度的源，而

$$|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}| = \sqrt{(z-z')^2 + \rho^2},$$

式中 ρ 是离开 z 軸的径向距离。这样对于分布在 $z=0$ 面上的平面源，(12.10)简化成下面的形式：

$$\begin{aligned} N_0(z) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} \rho d\rho \int_{-\infty}^{\infty} dz' \delta(z') g(\sqrt{(z-z')^2 + \rho^2}) = \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} \rho d\rho g(\sqrt{z^2+\rho^2}) = 2\pi \int_0^{\infty} \rho d\rho g(\sqrt{z^2+\rho^2}) = \\ &= 2\pi \int_{|z|}^{\infty} R_0 dR_0 g(R_0) \qquad (R_0^2 = z^2 + \rho^2). \end{aligned}$$

所以，假如我們用 $\chi(z)$ 表示具有单位强度分布的平面源的标准解，那么

$$\chi(z) = 2\pi \int_{|z|}^{\infty} R_0 dR_0 g(R_0). \tag{12.12}$$

因此对 z 微商，得

$$g(R_0) = -\frac{1}{2\pi R_0} \left\{ \frac{d\chi}{dz} \right\}_{z=R_0}. \tag{12.13}$$

所以点源問題的解，可以从平面源問題的解經过簡单微商而得到。有了点源的解，我們可以通过迭加法得出一个在空間具有任意分布的源的解。

12.3. 扩散理论近似

为了解基本方程(12.7),我們把碰撞函数 $F(\mu_0)$ 展开成球谐級数:

$$F(\mu_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} F_l P_l(\mu_0), \tag{12.14}$$

其中 P_l 是第 l 級的勒让德多项式. F_l 是展开系数,可以由 $F(\mu_0)$ 計算出来:

$$F_l = \int F(\mu_0) P_l(\mu_0) d\Omega. \tag{12.15}$$

同样,我們能够給出分布函数 $N(z, \mu)$ 相似的展开式,

$$N(z, \mu) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} N_l(z) P_l(\mu), \tag{12.16}$$

其中 $N_l(z)$ 是 z 的函数,它可以由下列式子計算出来:

$$N_l(z) = \int N(z, \mu) P_l(\mu) d\Omega. \tag{12.17}$$

假如中子的扩散过程并不十分强烈,那么,中子在局部范围中几乎是与原子处在热力学平衡状态,因此分布函数在局部范围内差不多是各向同性的,所以系数 $N_0(z)$ 应当比 $N_1(z)$ 大得多,而 $N_1(z)$ 又要比其他的高級系数大得多. 这种情况与其他任何弱的輸运过程(例如气体中的粘滞性)完全相似. 现在我們先做这样的假定,以后我們再来确定这一近似的实用范围. 由于 $P_0(\mu) = 1$, $P_1(\mu) = \mu$, 我們就把我們的近似式写成

$$N(z, \mu) \cong \frac{1}{4\pi} [N_0(z) + 3\mu N_1(z)]. \tag{12.18}$$

由于(12.17)和 $P_0(\mu) = 1$, $N_0(z)$ 的物理意义很簡单,就是以前定义的中子密度. 扩散流 J 是

$$J = \int N(z, \mu) V \mu d\Omega = V N_1(z). \tag{12.19}$$

这样, $N_1(z) = J/V$. 所以,我們的条件 $N_1 \ll N_0$ 很簡单,就是扩散流相对地弱,或者說是一个弱的輸运过程. 为了写起来方便,我們改变单位使得 $V = 1$ 及 $\sigma = 1$, 并且定义

$$1 - f = \frac{\sigma_s}{\sigma}. \tag{12.20}$$

这样,波尔兹曼方程(12.7)就变成下面的形式:

$$\mu \frac{\partial N}{\partial z} = -N + (1-f)\int N(z, \mu')F(\mu_0)d\Omega' + S(z). \tag{12.21}$$

計算(12.21)中的积分,我們将展开式(12.14)及(12.16)代入. 因之

$$\int N(z, \mu')F(\mu_0)d\Omega' = \int \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \frac{2l_1+1}{4\pi} N_{l_1}(z) P_{l_1}(\mu') \frac{2l_2+1}{4\pi} F_{l_2} P_{l_2}(\mu_0) d\Omega'. \tag{12.22}$$

由于 μ_0 是由(12.8)給出的,所以我們必須展开 $P_{l_2}(\mu_0)$. 这里有一个所謂球諧函数的加法定理可以利用,

$$P_{l_2}(\mu_0) = P_{l_2}(\mu)P_{l_2}(\mu') + 2\sum_{m=1}^{l_2} (-1)^m \frac{(l_2-m)!}{(l_2+m)!} P_{l_2}^m(\mu) P_{l_2}^m(\mu') \cos m(\phi - \phi'). \tag{12.23}$$

但是(12.22)中的积分要求遍及于 Ω' 或者遍及于 ϕ'. 而由(12.23)得知,在(12.23)的被积函数中 ϕ' 仅作为 $\cos m(\phi-\phi')$ 出現,因此,(12.23)中除了 $m=0$ 的一項之外,其余各項积分以后都等于零. 因此,

$$\int N(z, \mu')F(\mu_0)d\Omega' = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \int \frac{2l_1+1}{2} N_{l_1}(z) P_{l_1}(\mu') \frac{2l_2+1}{4\pi} F_{l_2} P_{l_2}(\mu) P_{l_2}(\mu') d\mu'. \tag{12.24}$$

应用勒計德多項式的正交关系,最后我們有

$$\int N(z, \mu')F(\mu_0)d\Omega' = \sum_{l_2=0}^{\infty} N_{l_2}(z) F_{l_2} \frac{2l_2+1}{4\pi} P_{l_2}(\mu). \tag{12.25}$$

因此波尔茲曼方程(12.21)現在可以写成

$$\mu \frac{\partial N}{\partial z} = -N + (1-f)\sum_{l=0}^{\infty} N_l(z) F_l \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\mu) + S(z). \tag{12.26}$$

我們可以将(12.26)对 μ 取平均,即对 μ 积分,由 $\mu=-1$ 到 $\mu=+1$. 然后用 $S_0(z)$ 表示单位时間里单位体积中产生的中子,我們有

$$S_0(z) = 4\pi S(z). \tag{12.27}$$

或者我們恢复原来的包含 V 和 σ 单位,我們得到

$$\frac{dN_1}{dz} = -\sigma N_0 + \sigma(1-f)N_0 + \frac{1}{V} S_0(z). \tag{12.28}$$

此处我們用了由(12.3)得到的关系式:

$$F_0 = \int F(\mu_0) d\Omega = 1. \tag{12.29}$$

第二个方程能够由(12.26)得到，办法是先将(12.26)乘以 μ，并且注意到

$$\mu^2 = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} P_2(\mu), \tag{12.30}$$

然后将乘过 μ 的方程对 μ 积分，由 $\mu = -1$ 到 $\mu = +1$. 略去 $N_2(z)$ 以及更高級項，再恢复原来的单位，我們就得到

$$\frac{1}{3}\frac{dN_0}{dz} = -\sigma_1 N_1 + \sigma(1-f)F_1 N_1. \tag{12.31}$$

(12.28)和(12.31)是(12.18)中的两个未知函数 N_0 和 N_1 所要满足的两个方程. 这两个方程对于解决弱中子流的扩散問題已經是足够的了. (12.28) 实际上就是中子流的連續方程，流出体积单元的淨流量为 $\frac{dN_1}{dz}$，它为产生的中子数和被吸收的中子数之差 $S_0(z) - fN_0$ 所平衡. 这个方程也告訴我們，要使得 N_1 实际上比 N_0 小，則源 $S_0(z)$ 必須要弱，也就是說离开源要远，并且 f 要小，就是使散射比吸收来得主要. 这些就是我們以前講的这一近似成立的条件. 由(12.31)給出，中子流 N_1 可以表示为中子的浓度陡度，而它們中間的关系与唯象扩散定律有相同的形式. fN_1 是二級小量，因为在我們的理論中，f 和 N_1 都是小量. 因此，在(12.31)中的 fN_1 項可以略去.

由(12.28)及(12.31)消去 N_1 (略去 fN_1)，我們得到

$$-\frac{1}{3(1-F_1)}\frac{d^2N_0}{dz^2} = -\sigma^2 f N_0 + \frac{\sigma}{V} S_0(z). \tag{12.32}$$

这就是所謂的中子**扩散方程**. 习惯上常把它写成另一种形式并且推广到三維的情形：

$$\nabla^2 N_0 - \frac{1}{L^2} N_0 + \frac{1}{D} S_0 = 0, \tag{12.33}$$

式中

$$L^2 = \frac{1}{3\sigma^2 f(1-F_1)}, \quad D = \frac{V}{3\sigma(1-F_1)}.$$

这些常数可以作如下的解釋：σ 是单位体积里的总截面，其量綱为长度的倒数. 因此 $1/\sigma$ 是某一个长度. 事实上它就是中子与原子作碰撞时的平均自由路程. 所以 $1/\sigma$ 叫作**散射平均自由路程**并且用 l_s 来表示，或者

$$l_s = \frac{1}{\sigma}. \tag{12.34}$$

因子 $1/(1-F_1)$ 給出在第十一章 § 11.3 中所謂速度持續度的影响，因此我們可以定义一个**輸运平均自由路程**：

$$l_{tr} = \frac{1}{\sigma(1 - F_1)}. \tag{12.35}$$

这样，扩散系数(也就是常数 D)是

$$D = \frac{1}{3} l_{tr} V, \tag{12.36}$$

$f\sigma$ 是单位体积里的俘获截面. 那么 $1/f\sigma$ 是俘获平均自由路程，或

$$l_c = \frac{1}{f\sigma}. \tag{12.37}$$

因此系数

$$L^2 = \frac{1}{3} l_c l_{tr}. \tag{12.38}$$

很有兴趣的是，在这一节中，应用綫性波尔兹曼方程所得到的結果，与前一章中所謂輸运过程"原始理論"所得到的結果十分相似. 但是，在这里，所以得到这个結果的道理是由于物理情形大大地簡单了，方程也是很簡单的，能够精确地計算出結果，而并不象以前那样只是粗略的估計. 其实最后結果与以前由原始理論所得的結果相类似，那实际上是偶然的，因此我們决不能把这里的結果，公式(12.33)，看作是不精确而需要用数值因子来校正的；相反，在叙述过的限制条件下，数值因子并不需要任何校正.

我們现在来解在 $z = 0$ 平面上分布为单位強度的平面源問題. 因为在这平面之外，源的強度是零，因此(12.33)簡化成

$$\frac{d^2 N_0}{dz^2} - \frac{N_0}{L^2} = 0. \tag{12.39}$$

所以在一无穷介质中，远离源的中子密度可以表示为

$$N_0 = A e^{-z/L} \qquad (z > 0),$$
$$N_0 = A e^{z/L} \qquad (z < 0),$$

距 $z = 0$ 平面很远的地方，中子密度漸近地趋向于零. 为了确定常数 A，我們必須应用包含有源的方程(12.33). 因为源的強度为 1，所以 $S_0(z) = \delta(z)$. 这样，把方程(12.33)积分，由 $z = -\epsilon$ 到 $z = \epsilon$，并且令 $\epsilon \to 0$，我們有

$$0 = \lim_{\epsilon \to 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \left\{ \frac{d^2 N_0}{dz^2} - \frac{1}{L^2} N_0 + \frac{\delta(z)}{D} \right\} dz =$$

$$= \left[\frac{dN_0}{dz} \right]_{z=+0} - \left[\frac{dN_0}{dz} \right]_{z=-0} + \frac{1}{D} = -\frac{2A}{L} + \frac{1}{D}.$$

因此，我們有

$$A = \frac{L}{2D},$$

而中子密度最后由下式給出：

$$N_0(z) = \frac{L}{2D} e^{-|z|/L}. \tag{12.40}$$

有了这个无穷介質中单位強度平面源問題的解，我們可以利用迭加法很容易得到更复杂的問題的解。例如，假使平面源在 $z = z'$，而在 $z = 0$ 介質和真空接触，因此 $N_0(z) = 0$。这个問題可以用映象法来解。我們把 $z = z'$ 有一平面源的解与 $z = -z'$ 处有一同样強度的平面汇点（即負的中子源）的解相加。現在边界处在两个符号相反的源之間，而 N_0 由于对称的緣故，在边界上将自动等于零。根据这个道理，我們得到这个問題的解为

$$N_0(z) = \frac{L}{2D} \{e^{-|z-z'|/L} - e^{-|z+z'|/L}\}, \tag{12.41}$$

其中第二項是由映象所产生的。

12.4. 波尔兹曼方程的精確解

假如我們假定散射是各向同性的，那么 $F_0 = 1$；$F_l = 0$，$l \neq 0$。所以对于在 $z = 0$ 处有一单位強度的平面源的情形，(12.26)可以写成

$$\mu \frac{\partial N}{\partial z} = -N(z, \mu) + (1 - f) \frac{N_0(z)}{4\pi} + \frac{\delta(z)}{4\pi}. \tag{12.42}$$

我們可以确实得到这个方程的一个精确解，而不需要象上一节中一样加上有中子流是微弱的限制。我們可以把这一精确分析得到的結果与上一节得到的結果比較，从而評定出近似的扩散理論的准确性。当然，这种利用波尔兹曼方程精确解来对比的可能性，在非均匀气体的运动論中是沒有的，因为在那里波尔兹曼方程的非綫性使得直到今天还沒有找到它的精确解。很幸运的是，在非均匀气体理論中，象这样的第一級理論的驗証并不那么迫切需要，因为在一般的条件下，第一級理論中的基本限制（自由路程比空間范围要小）是能严格地滿足。但是对于中子扩散問題，正象我們在問題 12.1 中所看到的，平均自由路程的数量級有几个厘米，因之平均自由路程与空間大小的比率并不是小到足以使第一級理論能够精确成立的地步。所以一定要考虑到中子的大的平均自由路程而加以校正。这就是这一节和下一节的目的。

为了要解(12.42)，我們用福里哀变换方法，并且命分布函数 N 的变换为 M 函数，

即

$$M(y, \mu) = \int_{-\infty}^{\infty} N(z, \mu) e^{iyz} dz. \tag{12.43}$$

然后用 e^{iyz} 乘(12.42),并且对 z 积分,由 $z = -\infty$ 到 $z = +\infty$. (12.42) 的左边成为

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{iyz} \mu \frac{\partial N}{\partial z} dz = \left[\mu N(z, \mu) e^{iyz}\right]_{z=-\infty}^{z=+\infty} - \mu i y \int_{-\infty}^{\infty} e^{iyz} N(z, \mu) dz.$$

对于在无穷介质中的平面源,在 $z = \pm\infty$ 处, $N = 0$. 因此,这方程的右边第一项为零. 第二项的积分正好是 $M(y, \mu)$. 这样,經过变换后的方程为

$$(-iy\mu + 1) M(y, \mu) = \frac{1-f}{4\pi} M_0(y) + \frac{1}{4\pi}. \tag{12.44}$$

其中 $M_0(y)$ 是 $N_0(z)$ 的福里哀变换,即

$$M_0(y) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iyz} N_0(z) dz. \tag{12.45}$$

由(12.44)把 $M(y, \mu)$ 解出,我們有

$$M(y, \mu) = \frac{(1-f) M_0(y)}{4\pi} \frac{1}{1 - iy\mu} + \frac{1}{4\pi} \frac{1}{1 - iy\mu}.$$

假如把这个方程对 $d\Omega$ 积分,由于对 μ 和 z 的积分次序可以对調,我們得到方程的左边为 $M_0(y)$. 这样,

$$M_0(y) = \frac{(1-f) M_0(y)}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{1} \frac{d\mu}{1 - iy\mu} + \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{1} \frac{d\mu}{1 - iy\mu}.$$

但是积分

$$\int_{-1}^{+1} \frac{d\mu}{1 - iy\mu} = \frac{1}{iy} \ln \frac{1 - iy}{1 + iy} = 2 \frac{\tanh^{-1} y}{y},$$

所以,最后我們有

$$M_0(y) = \frac{\dfrac{\tanh^{-1} y}{y}}{1 - (1-f) \dfrac{\tanh^{-1} y}{y}}. \tag{12.46}$$

現在我們应用福里哀变换的逆变换公式,得到

$$N_0(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iyz} M_0(y) dy = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\dfrac{\tanh^{-1} y}{y}}{1 - (1-f) \dfrac{\tanh^{-1} y}{y}} e^{-iyz} dy. \tag{12.47}$$

被积函数是多值的，它的分支点是 $y=\pm i$ 及 $y=\pm\infty$. 此外，被积函数有两个一阶极点，$y=\pm i\nu$，其中 ν 满足下列方程：

$$\frac{\tanh^{-1}\nu}{\nu}=\frac{1}{1-f}. \qquad (12.48)$$

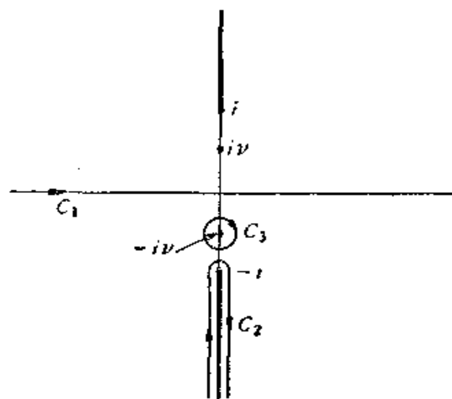


图 12.2.

在图 12.2 中表示了被积函数的情况，我們作出了从 $+i$ 到 $+i\infty$ 及从 $-i$ 到 $-i\infty$ 两条割綫，每順时針繞一分支点一周，$\tanh^{-1}y$ 的值就增加 π. 对于 z 的正値，在被积函数保持有限的情况下，我們将迴路 c_1 弯到下半个平面里．按照这个方法，迴路 c_1 就变成了象图 12.2 所指出的那样两个迴路 c_2 和 c_3. 沿 c_3 的积分等于 $-i$ 乘被积数在 $-i\nu$ 点的留数，如此則

$$\frac{1}{2\pi}\oint_{c_3}=\frac{-i\dfrac{\tanh^{-1}\nu}{\nu}e^{-\nu z}}{\dfrac{\partial}{\partial y}\left[1-(1-f)\dfrac{\tanh^{-1}y}{y}\right]_{y=-i\nu}}=\frac{\dfrac{\tanh^{-1}\nu}{\nu}e^{-\nu z}}{(1-f)\left[\dfrac{1}{\nu(1-\nu^2)}-\dfrac{\tanh^{-1}\nu}{\nu}\right]}.$$

用(12.48)，积分簡化为

$$\frac{1}{2\pi}\oint_{c_3}=\frac{\nu(1-\nu^2)}{(1-f)(\nu^2-f)}e^{-\nu z}.$$

为了計算沿 c_2 的积分，我們更換变数，令 $y=-i\eta$. 我們也看到，$\tan^{-1}y$ 在割綫的右边比在割綫左边的值大 π. 此外，我們注意到，

$$\tan^{-1}y=\frac{\pi}{2}-\tan^{-1}\frac{1}{y},$$

$$-i\tanh^{-1}\eta=\frac{\pi}{2}-i\tanh^{-1}\frac{1}{\eta}.$$

因此在迴路 c_2 的右边我們取

$$\tan^{-1}y=-i\tanh^{-1}\frac{1}{\eta}+\frac{\pi}{2},$$

在迴路 c_2 的左边我們取

$$\tan^{-1}y=-i\tanh^{-1}\frac{1}{\eta}-\frac{\pi}{2}.$$

并且在这两种情况下，都是取 $\tan^{-1}\frac{1}{\eta}$ 的主値．按照这个方法，我們有

$$\frac{1}{2\pi}\oint_{c_2}=\frac{1}{2\pi i}\int_1^\infty\frac{\frac{1}{\eta}\tanh^{-1}\frac{1}{\eta}-\frac{\pi}{2i\eta}}{1-(1-f)\left[\frac{1}{\eta}\tanh^{-1}\frac{1}{\eta}-\frac{\pi}{2i\eta}\right]}e^{-\eta z}d\eta-$$

$$-\frac{1}{2\pi i}\int_1^\infty\frac{\frac{1}{\eta}\tanh^{-1}\frac{1}{\eta}+\frac{\pi}{2i\eta}}{1-(1-f)\left[\frac{1}{\eta}\tanh^{-1}\frac{1}{\eta}+\frac{\pi}{2i\eta}\right]}e^{-\eta z}dz=$$

$$=\frac{1}{2}\int_1^\infty\frac{e^{-\eta z}\frac{d\eta}{\eta}}{\left\{\left[1-(1-f)\frac{1}{\eta}\tanh^{-1}\frac{1}{\eta}\right]^2+\left[\frac{\pi(1-f)}{2\eta}\right]^2\right\}}.$$

因此，中子密度最后可以表示为

$$N_0(z)=\frac{\nu(1-\nu^2)}{(1-f)(\nu^2-f)}e^{-\nu z}+\frac{1}{2}\int_1^\infty\frac{e^{-\eta z}\frac{d\eta}{\eta}}{\left\{\left(1-\frac{1-f}{\eta}\tanh^{-1}\frac{1}{\eta}\right)^2+\left[\frac{\pi(1-f)}{2\eta}\right]^2\right\}}.\tag{12.49}$$

在下一节里我們将要討論这个波尔茲曼方程的精确解的意义．

12.5. 精確解与扩散理论的比較

(12.49)中的积分至少是象 e^{-z} 一样地随 z 增大而下降，实际上还要快一些． 这是因为积分的下限是 1，在这下限时被积函数的分母是无穷的． 另一方面，(12.49)的第一項比 e^{-z} 下降得慢一些，因为由(12.48)我們知道，甚至当俘获很強时，也就是 $f\sim 1$ 的时候，ν 的上限也只不过是 1． 这样总是存在一个比平均自由路程来得大的距离，在这样的距离上，第二項可以省略掉． 实际上，假如俘获很小时，$f\ll 1$，那么甚至这段距离与平均自由路綫是同一数量級时，(12.49)的第一項仍然是一个很好的近似． 在俘获很小的极限情形下，(12.48)可以用把双曲正切函数展开成 ν 的冪級数的办法解出来．用这个方法我們得到

$$\frac{\tanh^{-1}\nu}{\nu}\sim 1+\frac{\nu^2}{3}\sim 1+f\qquad \nu\cong\sqrt{3f}.$$

假如我們恢复測量单位，使得 σ 和 V 重新出现，我們重新得到(因为我們現在假設散射是各向同性的，所以 $F_1=0$)

$$\nu \cong \sqrt{3\sigma^2 f} \cong \frac{1}{L}. \tag{12.50}$$

这样 $f \ll 1$,对于近似解我們有

$$N_0(x) = \frac{\sqrt{3f}(1-3f)}{(1-f)(2f)} e^{-\sqrt{3f}x} \sim \frac{3}{2}\frac{1}{\sqrt{3f}} e^{-\sqrt{3f}x},$$

恢复到原来的测量单位,我們重新有(因 $F_1 = 0$)

$$N_0(x) \cong \frac{L}{2D} e^{-x/L},$$

它与前面由扩散理論所得到的結果(12.40)完全相合.

精确解的重要性在于我們可以由它得到一个校正扩散理論的方法. 事实上我們看到,在离源很远的地方积分項就可以忽略不計,而且只要我們取由方程(12.48)得来的 ν,用 ν 的倒数为扩散长度 L,并且修正源的強度,使得給出与(12.49)式中对应項有相同的系数,那么第一項与扩散解就有相同形式. 我們可以按下面的方法进行:由于(12.13),在一个散射是各向同性的介質中,点源問題的解在 r 大的时候为

$$N_0(r) = \frac{\sigma}{V}\frac{\nu^2(1-\nu^2)}{(1-f)(\nu^2-f)}\frac{e^{r/L}}{2\pi r}, \quad L = \frac{1}{\nu\sigma}. \tag{12.51}$$

这里我們已經引入了总截面 σ 和速度 V. 将(12.51)的解迭加,我們可以得到由一个一般分布的中子源所产生的中子密度的漸近解. 这样,假如我們引入函数 N_0^*,它滿足微分方程

$$-L^2\sigma_c V\nabla^2 N_0^* + V\sigma_c N_0^* = \frac{1-\nu^2}{1-f}\frac{2f}{\nu^2-f}S_0(r), \tag{12.52}$$

那么,在离源很远的地方,实际中子密度 N_0 将漸近地等于 N_0^*. 这个論証的所以正确是因为当 $S_0(r)$ 是脉冲函数的时候,(12.52)的解与点源的波尔兹曼方程的漸近解有同样的形式.

(12.52)还包含了一个当 σ_c/σ 并不是无穷小时的扩散理論的修正方法. 这个方法就是把源 S_0 用一个有效源 S_0' 代替,其中

$$S_0' = \frac{1-\nu^2}{1-f}\frac{2f}{\nu^2-f}S_0, \tag{12.53}$$

并且应用中子流 $\boldsymbol{J}$,它的表示式为

$$\boldsymbol{J} = -L^2\sigma_c V\nabla N_0^*. \tag{12.54}$$

把(12.52)用 $\boldsymbol{J}$ 和 $\boldsymbol{S}'$ 来表述,那么它就成为

$$\nabla\cdot\boldsymbol{J} + \sigma_c V N_0^* = S_0'. \tag{12.55}$$

当 σ_c/σ 小的时候，S' 近似地等于 S，而 $\boldsymbol{J}$ 簡化为

$$\boldsymbol{J} = -\frac{l_{tr}V}{3}\nabla N_0^*,$$

这与我們前面的簡单扩散理論的結果完全一致.

以上我們討論的只是无穷介質的情形，在这种情形下，精确地論証了(12.52). 但是这一个方程对于有限介質，离它的边界不很近的地点也可以同样应用. 在一般情形下，中子密度的解不仅有形式如(12.51)的項，而且也有 $S=0$ 时(12.52)的解的項. 在一个离边界很远而沒有源的区域里，这样的解滿足精确的波尔茲曼方程. 这样只要我們对(12.52)加以适当的边界条件，则上面所給的处理方法，对于有限介質仍然是可以用的. 当边界离源够远的时候，边界問題可以由边界本身来考虑，并且正如我們在下一节里所要看到的，边界条件能够很簡单地建立起来. 这样，实际上(12.52)提供了一个把源的問題和边界問題分开处理的方法.

我們早已強調过，(12.52)的解，在靠近源的地点，并不能精确地表示中子密度. 我們由研究完整的解(12.49)可以看出其偏离的情形. 对于足够小的 z（比平均自由路程小），就出現一些地方，在那里(12.49)中的积分将起主要作用. 事实上，假如在积分中令 $z\eta=t$，则积分限变成 $t=z$ 及 $t=\infty$. 当 z 很小的时候，被积函数的分母在大部分的积分区間上近似地等于1，因此解变成

$$N_0(z)\cong\frac{1}{2}\int_z^\infty\frac{e^{-t}dt}{t}=\frac{1}{2}E_i(z)\qquad z\ll 1, \tag{12.56}$$

在 $z=0$ 附近，这个积分是象对数函数一样发散的. 这是与扩散解尖銳地互相矛盾的，其原因是：在这种情形下，扩散解的中子密度仍旧保持有限. 在精确解中的无穷大密度是由于那些由源中放射出来而沒有受到过碰撞的粒子所造成的，其主要貢献来自放射方向差不多平行于中子源平面的粒子. 这无穷大密度相应于有限的粒子流，因为粒子的速度分布更多地变成各向异性的了，而主要是平行于这个源平面的.

应用(12.13)，则能够由(12.56)得到一个靠近点源附近的中子密度：

$$N_0(r)\cong\frac{1}{4\pi}\frac{e^{-r}}{r^2}\qquad r\ll 1$$

或者恢复原来的单位，

$$N_0(r)\cong\frac{\sigma^2}{V}\frac{e^{-\sigma r}}{4\pi(\sigma r)^2}\qquad \sigma_r\ll 1. \tag{12.57}$$

这恰好是粒子由源发射出来在未受到碰撞之前的几率分布. 这一事实給我們指出一个扩散理論的更进一步的修正方法，就是用形式为 $\sigma^2e^{-\sigma r}/4\pi(\sigma r)^2$ 的所謂一次碰撞

源去代替脉冲函数源．关于这一处理方法的解释可以参看下面的一节．

12.6. 边界附近扩散理論的修正

前面我們已經考虑了强烈吸收以及靠近源所必須进行的修正．現在我們来考虑靠近边界的地方必須进行的修正．

計我們考虑一个以 $z=0$ 平面为边界的半无限介質，空間 $z<0$ 部分是眞空．在介質中，中子有扩散作用．我們假設沒有俘获存在，并且应用一种使 σ 和 V 都为 1 的单位．当 z 为正的很大数值的时候，我們能够用以前的扩散理論，而在現在这种情况下，$f=0$，所以 $L\to\infty$，S_0 也是零，方程就簡化为

$$\frac{d^2N_0}{dz^2}=0,$$

因此

$$N_0=a(z+z_0). \tag{12.58}$$

中子流是

$$J=-\frac{1}{3}\frac{dN_0}{dz}=-\frac{a}{3}. \tag{12.59}$$

我們要求确定出 z_0 的大小．在边界附近必須注意到要把中子密度考虑为 μ 的函数．計我們先应用已經在前面討論过的那些近似論据．現在象(12.18)式中所表示的那样，$N(z,\mu)$ 可以用两个系数 $N_0(z)$ 和 $N_1(z)$ 近似地表示出来．中子流 J 按照(12.19)与 $N_1(z)$ 相联系．这样，用我們的单位表示，則

$$N_1(z)=-\frac{a}{3}. \tag{12.60}$$

在 $z=0$，我們必須应用一个条件，就是沒有任何中子从眞空中返回到介質里去．这就是說，当 $\mu>0$ 的时候，分布函数一定要等于零，或者写成

$$N(0,\mu)=0 \qquad (当\ \mu>0). \tag{12.61}$$

但是由于我們只保留了 $N(z,\mu)$ 的球諧函数的展开式中的头两項，因此这个方程不可能严格地满足．所以我們只簡单地要求 μ 大于零的那部分对中子流并无貢献，就是

$$2\pi\int_0^1\mu N(0,\mu)d\mu=0 \qquad (当\ \mu>0). \tag{12.62}$$

这样，用(12.17)，(12.58)及(12.60)，我們有

$$\int_0^1\mu[az_0+a\mu]d\mu=a\left[\frac{1}{2}z_0-\frac{1}{3}\right]=0$$

或

$$z_0 = \frac{2}{3}. \tag{12.63}$$

所以，在真空边界 ($z = 0$) 上，中子密度 $N_0(0)$ 并不等于零. N_0 只在 $z = -\frac{2}{3}$ 的地方才等于零，或者恢复原来的单位就是在 $z = -\frac{2}{3}\frac{1}{\sigma}$ 的地方，N_0 等于零. 空間点 $-z_0$ 是在物理边界的外边，所以称之为**外延边界**. 换句話說，在真空边界的边界条件是

$$N_0 = \frac{2}{3}\frac{1}{\sigma}\left(\frac{dN_0}{dn}\right), \tag{12.64}$$

这里 n 是边界的法綫，其方向指向介质内部. (12.64)是修改后的边界条件. 很显然，我們看出，这也是一个平均自由路程效应，因为 $l_{tr} = 1/\sigma$，假如 l_{tr} 很小，那么正如簡单理論所考虑的那样，在边界上 $N_0 \sim 0$.

假如我們不用 (12.62) 积分等于零的要求，而要求 μ 的另外的某一函数乘以 $N(0, \mu)$ 积分等于零，則我們得到 z_0 的另一个值. 因此，用上述粗糙的論据所得到的 z_0 的值是有些任意性的. 很幸运的是，靠近平面边界的中子分布問題能够精确地解出来. 求解的步驟是把这个問題化成一个积分方程，而应用一些象維納-霍夫 (Wiener-Hoff) 法那样的方法来求积分方程的解. 这样分析的結果表明，精确的中子密度漸近于 (12.58) 的形式，而当 $f = 0$ 的时候，$z_0 = 0.7104$. 对于小 z 值，实际的 N_0 的值要低于漸近解給出的值，就象图 12.3 所表示的那样. 在 $z = 0$ 处，$N_0(0) = a/\sqrt{3} = 0.577a$，而在此处漸近解的值为 $0.7104a$.

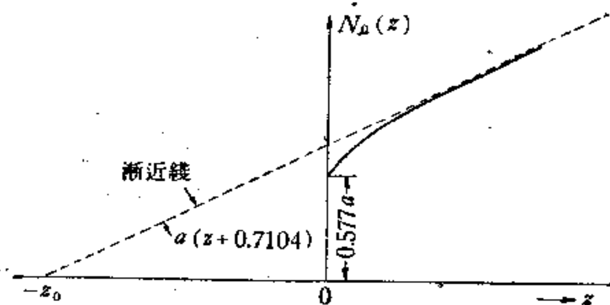


图 12.3.

当有吸收的时候，外延边界 z_0 的值多少有些依賴于 f. 如表 12.1 所示，可以看出 z_0 大致和 $1/(1-f)$ 成正比. 所以当 f 适当小的时候，$z_0 = 0.71/(1-f)$. 所以，以后我們将用下列的精确的边界条件，而不用象公式 (12.64) 那样的边界条件，

表 12.1　外延边界

f	0	0.5	0.9	1
$z_0(1-f)$	0.7104	0.7204	0.85	1.000

$$N_0 = \frac{0.71}{\sigma(1-f)}\left(\frac{dN_0}{dn}\right) = \frac{0.71}{\sigma_s}\left(\frac{dN_0}{dn}\right), \tag{12.65}$$

其中应用了关系式(12.20). 在扩散理論中使用这个边界条件,則对于大型原子反应堆設計中的很多实际問題,都能得到足够精确的解.

12.7. 中子扩散的一些簡单例子

我們应用外延边界联系到(12.52)去解一个在 $z>0$ 的半无穷介质中的平面源問題,来表明外延边界的用处. 平面源的位置在 $z=z_1$. 我們必須假定 z_1 足够大,这样在源和边界之間就有可以考虑作为与源和边界都是相当远的一个区域. 假如源在单位时間、单位面积上放射出一个中子,則(12.52)的普遍解是

$$N_0(z) = \frac{1}{2}\,\frac{1-\nu^2}{1-f}\,\frac{2f}{\nu^2-f}\,\frac{1}{\sigma_c VL}\left[e^{-\frac{|z-z_1|}{L}} + Ae^{-\frac{z}{L}}\right], \tag{12.66}$$

其中 A 是将要由边界条件(12.65)确定的任意常数. 由(12.65),我們有

$$e^{-\frac{z_1}{L}} + A = \frac{0.71}{\sigma_s}\,\frac{1}{L}\left(e^{-\frac{z_1}{L}} - A\right).$$

把 A 解出来,我們有

$$A = -\frac{1-\dfrac{0.71}{\sigma_s L}}{1+\dfrac{0.71}{\sigma_s L}}\,e^{-\frac{z_1}{L}} \cong -e^{-\left(z_1+\frac{1.42}{\sigma_s}\right)/L}.$$

因此,完整解是

$$N_0(z) = \frac{1}{2}\,\frac{(1-\nu^2)}{1-f}\,\frac{2f}{(\nu^2-f)}\,\frac{1}{\sigma_c VL}\left[e^{-\frac{|z-z_1|}{L}} - e^{-\left(z+z_1+\frac{1.42}{\sigma_s}\right)/L}\right]. \tag{12.67}$$

一定要記住,这个解正象所有从外延边界方法得到的所有其他解一样,在靠近边界的地方是不适用的. 特别是,这个解并不能用来推断关于 $z<0$ 处中子密度的任何知識.

作为第二个例子,我們来計算一个沒有吸收的、半径为 R 的球,在球心放有一个单位源,散射是各向同性的. 我們要計算中子密度. 在源的外边 $S=0$, 那么(12.52)

簡化为(設 $\sigma_c = 0$)

$$\nabla^2 N_0 = 0.$$

这个方程和边界条件在 $R + \frac{0.71}{\sigma_s}$ 处中子密度趋于零，合起来得到

$$N_0(r) = \frac{\sigma_s^2}{4\pi V}\left(\frac{1}{\sigma_s r} - \frac{1}{R\sigma_s + 0.71}\right). \tag{12.68}$$

这个結果在利用了初次碰撞源以后，可以稍微改进一些. 按照(12.57)受到碰撞之前的中子密度分布是

$$N_0'(r) = \frac{\sigma_s^2}{4\pi V}\frac{e^{-\sigma_s r}}{(\sigma_s r)^2},$$

在受到一次或多次碰撞之后的中子密度 $N_0''(r)$ 滿足由(12.52)推导出来的方程:

$$-\frac{V}{3}\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2\frac{dN_0''}{d\xi}\right) = \frac{\sigma_s^2}{4\pi}\frac{e^{-\xi}}{\xi^2} \qquad \xi = \sigma_s r.$$

因为在源 $\xi = 0$ 处中子流已經为 N_0' 所完全代表了，所以在 $\xi = 0$ 处，由于 N_0'' 所产生的通量一定等于零，也就是

$$\lim_{\xi\to 0}\left(\xi^2\frac{dN_0''}{d\xi}\right) = 0,$$

因此，解 N_0'' 可以写成下面的形式:

$$N_0''(\xi) = \frac{3\sigma_s^2}{4\pi V}\left(\frac{1}{\xi} - \frac{e^{-\xi}}{\xi} + \int_\xi^\infty \frac{e^{-\xi'}}{\xi'}d\xi'\right) + C,$$

其中 C 是待定常数. 总的中子密度是 N_0', N_0'' 的和. 因此

$$N_0(\xi) = \frac{\sigma_s^2}{4\pi V}\left[\frac{e^{-\xi}}{\xi^2} + 3\left\{\frac{1}{\xi} - \frac{e^{-\xi}}{\xi} + \int_\xi^\infty \frac{e^{-\xi'}}{\xi'}d\xi'\right\}\right] + C.$$

已知 $N_0(\xi)$ 在外延边界 $R\sigma_s + 0.71$ 处等于零，則常数 C 就可以定出来，而解的最后形式可以写为

$$N_0(r) = \frac{\sigma_s^2}{4\pi V}\left[-\frac{e^{-\xi}}{\xi^2} - 3\left\{\frac{1}{\xi} - \frac{e^{-\xi}}{\xi} + \int_\xi^\infty \frac{e^{-\xi'}}{\xi'}d\xi'\right\}\right]_{\sigma_s r}^{R\sigma_s+0.71}. \tag{12.69}$$

由簡单的在边界上不加校正的扩散理論得到的中子密度为

$$N_0(r) = \frac{\sigma_s^2}{4\pi V}\left[\frac{1}{\sigma_s r} - \frac{1}{\sigma_s R}\right]. \tag{12.70}$$

(12.68),(12.69)及(12.70)所給出三种結果的比較在图 12.4 中給出，这个图所表示的是，在 $R\sigma_s = 3$ 时，$4\pi V r^2 N_0(r)$ 对 $\sigma_s r$ 的曲綫. 因为半径只是平均自由路程的三倍，所以我們能想象到平均自由路程效应正象图中指出的那样是显著的，由图中也可以

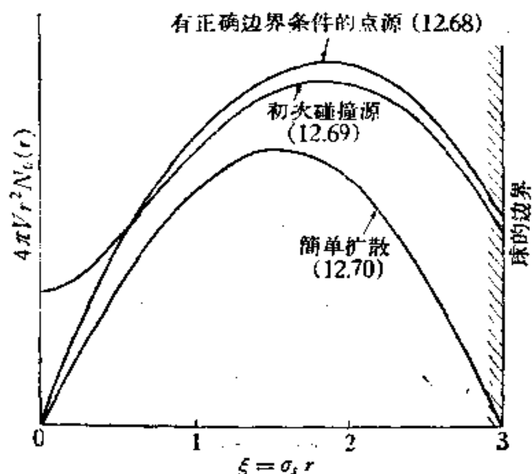


图 12.4.

看到，在这种情况下簡单扩散理論是实际情况非常坏的近似。

12.8. 由弹性散射引起的中子減速

在本章前面几节的討論中，我們都假定所有的中子都具有相同的能量，这是不正确的，因为即使中子在原子核上的散射是純弹性的，也就是說原子核沒有任何內部自由度被激发时，一般說来，中子自然要給原子核以"后坐"动能，从而失去相当可观的一个部分的能量。现在我們将討論在具有这种能量損失时的波尔兹曼方程的解。

中子的減速依賴于散射截面，而散射截面是能量的函数。通常散射截面随能量增加而減小。氢是一个极端情形；它的散射截面对于超热中子(能量約为 1 电子伏)是 20 靶(1靶 $=10^{-24}$厘米^2)，而在 0.5 兆电子伏时減为这个值的一半，而当能量在 5 兆电子伏与 10 兆电子伏之間的时候最后減为 1 靶。另外一个例子是碳的散射截面对于超热中子約为 4.8 靶，对于高能量中子可降为 1 靶。

現在我們要写出中子与处于下列三个条件下的原子核作弹性碰撞而減速时控制中子分布的波尔兹曼方程以求出分布函数。这三个条件是：

a) 非弹性散射能够忽略，这种散射的情况为散射原子核保持于一个激发状态，不过假如我們在中子和原子核的質心相对靜止的坐标系統中測量入射中子的动能，而中子的动能不超过原子核的第一个激发能級，那么原子核的激发状态就不会发生。对于很多減速剂，特別是輕原子核，略去非弹性散射是很好的近似。例如碳的最低激发能級高于基級 4.7 兆电子伏，而裂变中子能量超过这个数值的为数很少。另一方

面，鋁的第一个激发能級近于1兆电子伏，这对于裂变中子的減速有显著的作用．重元素如鉛、鈾，一般說来，它們的第一个激发能級的激发能量很低，因此对于这些元素，忽略掉非弹性散射就变得不近情理．

b）化学鍵效应可以忽略．考虑中子与分子的碰撞，可以想象，如果要化学鍵效应可以忽略，則中子的能量一定需要比激发分子振动的能量要大得多．而激发分子振动所需要的能量的数量級为 $k\Theta_v$，Θ_v 是振动特性温度；Θ_v 的数量級約为 1000°K，所以 $k\Theta_v$ 約为 0.1 电子伏．因此，对于能量在超热中子（能量約1电子伏）以上的中子，化学鍵的效应是可以忽略的．

c）在相对于中子和散射原子核的质心静止的坐标系中，弹性散射是各向同性的．这一点将是正确的，只要中子的德·布洛依波长比散射原子核的大小要大，也就是散射很象波在一个点障碍上的衍射．这个假設相当于要求中子的能量 E 满足

$$E \ll \frac{10}{A^{2/3}} \text{ 兆电子伏},$$

其中 A 是原子核的原子量．这个条件与忽略非弹性散射的条件十分相似．当然如果在中子能量很低的时候，假如发生散射的共振，那么也会引起非各向同性散射．但是这种共振并非經常出現，并且即使发生共振，所产生的实际影响也不会很大．

为了在这个情况下建立波尔兹曼积分微分方程，就要引入中子速度 v 或动能 E 作为变数．那么分布函数 $N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}, u, t)$ 定义为：在体积单元 $d\boldsymbol{r}$ 中，沿中子速度 $\boldsymbol{v}$ 方向、$\boldsymbol{\Omega}$ 的立体角单元 $d\boldsymbol{\Omega}$ 中，中子能量比值 E_0/E 的对数 $u\left(=\ln\frac{E_0}{E}, E_0\text{ 为初始能量}\right)$ 在 u 与 $u+du$ 之間的中子平均数是

$$N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}, u, t)d\boldsymbol{r}dud\boldsymbol{\Omega}.$$

关于选择能量变数的对数的理由以后就会弄清楚的．那么由于中子运动而产生的 N 的变化率成为

$$\frac{DN}{Dt} = \frac{\partial N}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}, u, t). \tag{12.71}$$

設 $\sigma_t(v)$ 是总的散射截面，即单位体积的散射截面 $\sigma_s(v)$ 和单位体积的俘获截面 $\sigma_c(v)$ 的和，它們都是中子速率 v 的函数．由于俘获和散射使中子不再在 $\boldsymbol{\Omega}$ 和 u 中，其損失率为 $Nv\sigma_t(v)$．中子源用 $S(\boldsymbol{r}, u, t)$ 表示，它是在空間点 $\boldsymbol{r}$ 上在时間 t 的时候，单位时間、单位体积内在单位能量范围内产生的能量为 u 的中子数．

为了計算由于散射而进入角 $\boldsymbol{\Omega}$ 及能量 u 而产生的 N 的变化率，我們首先注意到，在空間某点 $\boldsymbol{r}$ 上、方向角由 $\boldsymbol{\Omega}'$ 到 $\boldsymbol{\Omega}'+d\boldsymbol{\Omega}'$，能量比值相应于 u' 到 $u'+du'$ 的中子，

在单位体积内所散射的中子数为

$$N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}', u', t)v'\sigma_s(v')du'd\boldsymbol{\Omega}'.$$

散射到 $\boldsymbol{\Omega}$ 和 u 内的那一部份中子的数目依赖于 $\boldsymbol{\Omega}$ 和 $\boldsymbol{\Omega}'$ 夹角的余弦或 μ_0 以及能量比率 $u-u'$. 令这一部份中子数为 $f(\mu_0, u-u')$, 则由于散射而进入这范围造成的 N 的增加率等于散射数目和 f 的乘积对所有可能的 u' 和 $\boldsymbol{\Omega}'$ 积分. 因为中子和不动的原子核碰撞时永远是使中子减速, 所以碰撞只能增加 $u\left(=\ln\frac{E_0}{E}\right)$ 的值, 而不能减小 u 的值. 因此上述积分的积分范围将是 $0 \leqslant u' \leqslant u$. 根据这些論点, 令 N 的变化率平衡而給出

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla N = -Nv\sigma_t(v) + S(\boldsymbol{r}, u, t) + \\ + \int_0^u du'\int d\boldsymbol{\Omega}' N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}', u', t)v'\sigma_s(v')f(\mu_0, u-u'). \qquad (12.72)$$

这就是我們問題的波尔兹曼方程。

在继續作下去之前, 我們必須先求出碰撞函数 $f(\mu_0, u)$, 其中 u 是当中子和某一不动的原子核碰撞时, 碰撞前的能量对碰撞后能量的比值对数. 为了便于解决这个問題, 我們作一次坐标变换, 使在新坐标系中原子核和中子組成的体系的质心是静止的. 在这个称为質心坐标系的系統里, 粒子的总动量一定等于零, 因此不論是散射前还是散射后, 它們各自的动量一定是大小相等而方向相反. 其次, 因为碰撞时能量守恆, 很显然, 在这坐标系中, 中子速率在散射前后是一样的. 假如 M 是原子核的質量对中子質量的比值, 而在原子核为静止的, 所謂实驗室坐标系統中, 中子的初始速率为 v', 那么在質心系統中, 中子的速度为 $[M/(M+1)]v'$, 而此时, 質心本身的速度为 $[1/(M+1)]v'$. 图12.5描写了这一情况, 其中 θ 是在質心系統中的散射角. 速度 v 是在实驗室系統中散射后的速度, 仅仅只要把由質心速度和中子最后的速度向量相加就可以得到. 这样,

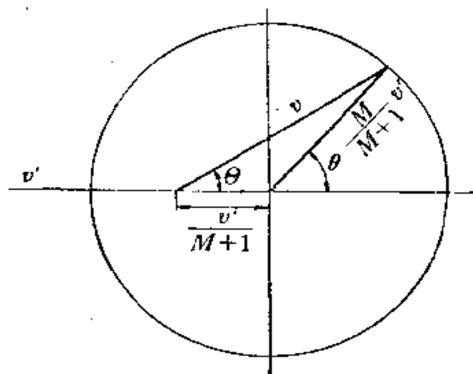


图 12.5.

$$v^2 = \left(\frac{M}{M+1}v'\right)^2 + \left(\frac{1}{M+1}v'\right)^2 + \frac{2Mv'^2}{(M+1)^2}\cos\theta$$

或者

$$\frac{E}{E'}=\frac{1+M^2+2M\cos\theta}{(M+1)^2},$$

其中 E' 和 E 是实驗室系統中中子最初和最后的能量．这样，E/E' 等于 $e^{-(u-u')}$ 或者对 $\cos\theta$ 解出而得到

$$\frac{M}{M+1}\cos\theta=-\frac{1}{2}\frac{1+M^2}{1+M}+\frac{1}{2}(M+1)e^{-(u-u')}. \qquad (12.73)$$

計算实驗室系統中的散射角 Θ，有

$$v\cos\Theta=\frac{M}{M+1}v'\cos\theta+\frac{1}{M+1}v'$$

或

$$\cos\Theta=e^{(u-u')/2}\left\{\frac{M}{M+1}\cos\theta+\frac{1}{M+1}\right\}.$$

应用(12.73)，则我們有

$$\cos\Theta=\mu_0=\frac{1}{2}(M+1)e^{-(u-u')/2}-\frac{1}{2}(M-1)e^{(u-u')/2}. \qquad (12.74)$$

现在由于我們假定散射是各向同性的，在质心系統中沿散射角 θ 方向的微分散射截面就和单位球面上沿 θ 角方向的微分面积单元成正比例，也就是

$$d\sigma=\frac{2\pi}{4\pi}\sigma_s\sin\theta d\theta=-\frac{1}{2}\sigma_s d(\cos\theta).$$

这样按照(12.73)，

$$\frac{d\sigma}{\sigma_s}=fdu=+\frac{(1+M)^2}{4M}e^{-(u-u')}du. \qquad (12.75)$$

由此可見，由于角度和能量的相关，在波尔兹曼方程中的对角度和能量的二重积分，实际上是一个单积分．我們将保留二重积分的形式，但是根据(12.74)引入一个脉冲函数，用它来表示对于 $d\Omega'$ 的积分我們一定要取某一特殊 μ_0 的值，以适合 u 的需要．由于 $d\Omega_0=2\pi d\mu_0$，我們有

$$f(\mu_0,u-u')=\frac{(1+M)^2}{8\pi M}e^{-(u-u')}\times$$

$$\times\delta\left[\mu_0-\frac{1}{2}(M+1)e^{-(u-u')/2}+\frac{1}{2}(M-1)e^{(u-u')/2}\right]. \qquad (12.76)$$

这就是所要求的碰撞函数．

12.9. 年龄方程的推导

对于大多数实际問題，我們感兴趣的只是如何求得定常状态下的中子分布函数，因此在波尔兹曼方程中，我們可以取消 $\partial N/\partial t$。此外，除了我們要另加詳細說明的情形以外，我們都假設沒有俘获，也就是 $\sigma_t = \sigma_s = \sigma$。因此，我們能够引进新的分布函数 $\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}, u)$ 来变换方程，Ψ 定义为

$$\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}, u) = N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}, u)v(u)\sigma(u). \tag{12.77}$$

Ψ 可以称为中子的碰撞密度，是单位体积单位时間內中子和原子核的碰撞次数；那么，把(12.77)代入(12.72)，我們有

$$\frac{1}{\sigma}\boldsymbol{\Omega}\cdot\nabla\Psi + \Psi = \int_0^u du'\int d\Omega'\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}', u')f(\mu_0, u-u') + S(\boldsymbol{r}; u). \tag{12.78}$$

但是对于很多类問題，特別是对于截面 σ 随能量而改变的情形，求这个方程的解是很困难的。因此，我們很希望得到一个漸近于(12.78)并且很容易解的方程。現在我們来講如何去得到这样的漸近方程。

为了把分析过程簡化，我們假設空間位置的影响只有在 z 方向上有变化。那么上述方程中出現的 $\boldsymbol{r}$ 能够用 z 代替。倘使已經是这样了，那么結果分布函数就不再象一般情形那样依賴于 $\boldsymbol{\Omega}$，而仅仅依賴于 $\boldsymbol{\Omega}$ 和 z 軸間夹角的余弦 μ。象 § 12.3 中討論簡单扩散理論那样，現在我們也假設浓度陡度和中子流很小，因此分布函数 $\Psi(z, \mu, u)$ 几乎是各向同性的，而只需要考慮前两級的球諧函数。应用这些假設和限制，那么

$$\Psi(\boldsymbol{r}, \Omega, u) \cong \Psi(z, \mu, u) \cong \frac{1}{4\pi}[\Psi_0(z, u) + 3\mu\Psi_1(z, u)], \tag{12.79}$$

其中 Ψ_0 和 Ψ_1 只是 z 和 u 的函数。它們和 Ψ 的关系是

$$\left.\begin{aligned}\Psi_0(z, u) &= \int\Psi(z, \mu, u)P_0(\mu)d\boldsymbol{\Omega} = 2\pi\int_{-1}^1\Psi(z, \mu, u)d\mu,\\ \Psi_1(z, u) &= \int\Psi(z, \mu, u)P_1(\mu)d\boldsymbol{\Omega} = 2\pi\int_{-1}^1\mu\Psi(z, \mu, u)d\mu.\end{aligned}\right\} \tag{12.80}$$

把(12.79)代入(12.78)，我們有

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\sigma}\mu\left[\frac{\partial\Psi_0}{\partial z} + 3\mu\frac{\partial\Psi_1}{\partial z}\right] + \Psi_0 + 3\mu\Psi_1 =\\ &\quad = 2\pi\int_0^u du'\int_{-1}^1 d\mu'[\Psi_0(z, u') + 3\mu'\Psi_1(z, u')]f(\mu_0, u-u') + 4\pi S(z, u).\end{aligned} \tag{12.81}$$

假如我們用 μ 的某一函数乘方程(12.81)，并且对所有的 Ω 求平均，我們就能得到不包含 μ 的关于 Ψ_0 和 Ψ_1 的方程。我們首先将(12.81)本身取平均。那么我們有

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\Psi_1}{\partial z}+\Psi_0=$$

$$=\frac{1}{2}\int d\Omega\int_0^u du'\int_{-1}^1 d\mu'[\Psi_0(z,u')+3\mu'\Psi_1(z,u')]f(\mu_0,u-u')+4\pi S(z,u). \tag{12.82}$$

我們把(12.82)中的三重积分的积分次序交换，先对 Ω 积分。我們記得，μ_0 是 Ω 和 Ω' 之間夹角的余弦。因此，对于固定的 μ' 及 ϕ'，$f(\mu_0, u-u')$ 中的脉冲函数总有某一些 Ω 的值会給出正确的 μ_0。这样用了(12.76)，并且注意到对于每一个 μ_0，以 Ω' 为軸的經角范围是 2π(图 12.6)，所以

$$\int d\Omega f(\mu_0,u-u')=\frac{(1+M)^2}{8\pi M}e^{-(u-u')}\int d\Omega\delta\left[\mu_0-\frac{1}{2}(M+1)e^{-\frac{u-u'}{2}}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}(M-1)e^{\frac{u-u'}{2}}\right]=\frac{(1+M)^2}{4M}e^{-(u-u')}.$$

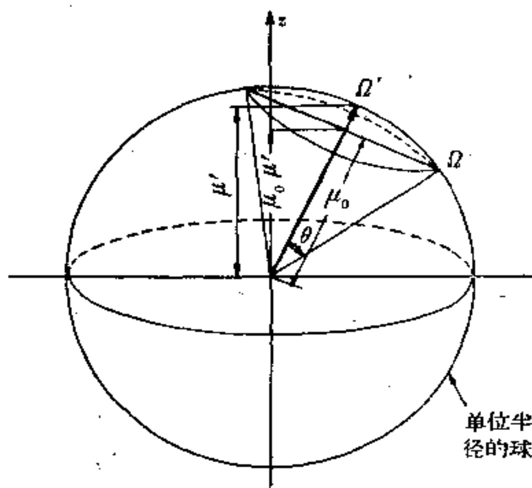


图 12.6.

但是現在 μ_0 的最小值是 -1，那么对 u' 的积分的下限应当是下式的根：

$$-1=\frac{1}{2}(M+1)e^{-\frac{u-u'}{2}}-\frac{1}{2}(M-1)e^{\frac{u-u'}{2}},$$

解出 u'，我們有

$$u'=u-\ln\left(\frac{M+1}{M-1}\right)^2=u-\epsilon,$$

其中

$$\epsilon = \ln\left(\frac{M+1}{M-1}\right)^2. \tag{12.83}$$

其实际意义为：这是相应于中子和原子核的正碰撞而使得中子的运动反向的情况，这样中子的能量损失最大．假如中子的能量太高或者 u' 太小，那么即使这种类型的碰撞，也不能把中子散射到 u 的范围中去．从这个結果，(12.82)中的积分可写为

$$\frac{(1+M)^2}{8M}\int_{u-\epsilon}^{u} e^{-(u-u')}du'\int_{-1}^{1} d\mu'[\Psi_0(z,u') + 3\mu'\Psi_1(z,u')].$$

对 μ' 积分后，积分就簡化成

$$\frac{(1+M)^2}{4M}\int_{u-\epsilon}^{u} e^{-(u-u')}\Psi_0(z,u')du'.$$

假如我們进行代换，

$$w = u - u', \tag{12.84}$$

那么(12.82)最后可以写成

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\Psi}{\partial z} + \Psi_0 = \frac{(1+M)^2}{4M}\int_0^{\epsilon} e^{-w}\Psi_0(z, u-w)dw + S_0(z,u). \tag{12.85}$$

其中 $S_0(z,u)$ 是在单位能量 u 的范围内，单位时間、单位体种中源的強度．它与在单位能量范围、单位时間、单位体积中每单位立体角之中源的強度 $S(z,u)$ 有一个簡单关系：

$$S_0(z,u) = 4\pi S(z,u), \tag{12.86}$$

其中因子 4π 是一个球的总立体角．

假如在 u 等于 ϵ 的范围内 Ψ_0 的变化不太大，那么(12.85)还能进一步簡化．我們可以把 Ψ_0 在 u 附近展开，并且在(12.85)的积分中，我們只用 Ψ_0 的冪級数展开的前两項，即

$$\Psi_0(z, u-w) \cong \Psi_0(z,u) - w\frac{\partial\Psi_0(z,u)}{\partial u}.$$

应用(12.83)，在 ϵ 范围内的积分为

$$\frac{(1+M)^2}{4M}\int_0^{\epsilon} e^{-w}dw = \frac{(1+M)^2}{4M}(1-e^{-\epsilon}) = 1 \tag{12.87}$$

及

$$\frac{(1+M)^2}{4M}\int_0^{\epsilon} we^{-w}dw = \xi = 1 - \frac{(M-1)^2}{2M}\ln\left(\frac{M+1}{M-1}\right). \tag{12.88}$$

从公式(12.75)所含的意义来看，公式(12.87)的結果是当然的，它只表示从各个不同

角度散射来的中子的和应等于总量. 方程(12.88)也就是一个新参数 ξ 的定义,它的物理意义是从各个不同角度散射来的中子,其能量减小的度量 w 的平均值. 我們必須注意的是: ξ 与碰撞中子的絕对能量无关,对任何一种原子核都是一个常数. 用这些結果以后,(12.85)簡化为

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\Psi_1}{\partial z}+\xi\frac{\partial\Psi_0}{\partial u}=S_0(z,u). \tag{12.89}$$

将方程(12.81)乘以 μ,然后对 Ω 积分,积分遍及所有的 Ω,这样我們可以得到不包含 μ 的关于 Ψ_0 及 Ψ_1 的第二个方程,它是

$$\frac{1}{3\sigma}\frac{\partial\Psi_0}{\partial z}+\Psi_1=\frac{1}{2}\int d\Omega\int_0^u du'\int_{-1}^1 d\mu'[\mu\Psi_0(z,u')+3\mu\mu'\Psi_1(z,u')]f(\mu_0,u-u'). \tag{12.90}$$

积分中第一部份包含因子 $\mu\Psi_0(z,u')$,对积分的貢献显然是零,因为它是 μ 的奇函数. 现在由于 f 中的脉冲函数,使得 μ_0 只能取由(12.74)所給出的 $\cos\Theta$ 的值,也就是

$$\mu_0=\cos\Theta=\frac{1}{2}(M+1)e^{-w/2}-\frac{1}{2}(M-1)e^{w/2}. \tag{12.91}$$

那么按照图 12.6 所示,对于固定的 μ' 我們有

$$\int d\Omega f(\mu_0,u-u')\mu=2\pi\cos\Theta\mu'\frac{(1+M)^2}{8\pi M}e^{-w}.$$

这样,应用了(12.76),(12.90)中的积分变为

$$\frac{3}{2}\frac{(1+M)^2}{4M}\int_{-1}^1\mu'^2d\mu'\int_0^\epsilon e^{-w}\Psi_1(z,u-w)\cos\Theta dw=$$

$$=\frac{(1+M)^2}{4M}\int_0^\epsilon e^{-w}\Psi_1(z,u-w)\cos\Theta dw.$$

因此(12.90)現在可以写为

$$\frac{1}{3\sigma}\frac{\partial\Psi_0}{\partial z}+\Psi_1=\frac{(1+M)^2}{4M}\int_0^\epsilon e^{-w}\Psi_1(z,u-w)\cos\Theta dw. \tag{12.92}$$

(12.92)和(12.85)合在一起給出确定两个未知函数 Ψ_0 和 Ψ_1 的完全体系.

假如 Ψ_1 在 u 等于 ϵ 的范围内变化很小,则在(12.92)的积分中可以取 Ψ_1 等于 $\Psi_1(z,u)$ 而将其提出到积分号外面来. 我們可以将积分用 $\Psi_1(z,u)[\cos\Theta]_{Av}$ 表示,其中 $[\cos\Theta]_{Av}$ 是遍及于 ϵ 范围内 $\cos\Theta$ 在各种可能的散射中的平均值,按照公式(12.75),

$$[\cos\Theta]_{Av}=\frac{(1+M)^2}{4M}\int_0^\epsilon e^{-w}[(M+1)e^{-w/2}-(M-1)e^{w/2}]dw=\frac{2}{3M}. \tag{12.93}$$

那么(12.92)变成

$$\Psi_1 = -\frac{1}{3\sigma\{1-[\cos\Theta]_{Av}\}}\frac{\partial\Psi_0}{\partial z}. \tag{12.94}$$

(12.94)和(12.89)是两个簡化了的 Ψ_0 及 Ψ_1 的方程，簡化所根据的假設是 Ψ_0 和 Ψ_1 在能量范围 ϵ 内随 u 的变化很小. 在解这些方程的时候，我們应当記住，中子能量的极大值是初始能量 E_0，所以 u 永远大于零. 换句話說，如果 $u<0$，則对所有的 z 有

$$\Psi_0 = \Psi_1 \equiv 0. \tag{12.95}$$

类似于(12.34)及(12.35)，假如我們引进平均自由路程 l_s 及 l_{tr}，也就是

$$l_{tr} = \frac{1}{\sigma\{1-[\cos\Theta]_{Av}\}}, \tag{12.96}$$

那么(12.89)和(12.94)能够写成

$$l_s\frac{\partial\Psi_1}{\partial z} + \xi\frac{\partial\Psi_0}{\partial u} = S_0(z, u) \tag{12.97}$$

和

$$-\frac{l_{tr}}{3}\frac{\partial\Psi_0}{\partial z} = \Psi_1. \tag{12.98}$$

(12.97)是中子密度的連續方程，(12.98)是通量方程. 消去 Ψ_1，我們有

$$\frac{\partial^2\Psi_0}{\partial z^2} = \frac{3\xi}{l_s l_{tr}}\frac{\partial\Psi_0}{\partial u} - \frac{3}{l_s l_{tr}}S_0(\boldsymbol{r}, u). \tag{12.99}$$

这个方程很容易推广到三維的空間情况，其結果为

$$\nabla^2\Psi_0 = \frac{3\xi}{l_s l_{tr}}\frac{\partial\Psi_0}{\partial u} - \frac{3}{l_s l_{tr}}S_0(\boldsymbol{r}, u). \tag{12.100}$$

費米的年龄方程与(12.100)的区别只在于能量变数上的不同. 費米用 τ 代替 u，τ 定义为

$$\tau = \int_0^u \frac{l_s l_{tr}}{3\xi}du'. \tag{12.101}$$

对于純元素，ξ 与能量无关，它由(12.88)給出. 但是对于多种原子核的混合物，ξ 可以是 u 的函数. l_s 及 l_{tr} 一般是 u 的函数，原因是 σ 为 u 的函数. τ 称为年龄，它的量綱是长度的平方，它是 u 或者減速程度的尺度. 假如我們引进一个新的源函数 $\bar{S}(\boldsymbol{r}, \tau)$:

$$\bar{S}(\boldsymbol{r}, \tau) = \frac{3\xi}{l_s l_{tr}}S_0(\boldsymbol{r}, u) \tag{12.102}$$

及新的密度 q:

$$q(\boldsymbol{r}, \tau) = \xi \Psi_0(\boldsymbol{r}, u), \tag{12.103}$$

那么(12.100)能够改写成

$$\nabla^2 q = \frac{\partial q}{\partial \tau} - \bar{S}(\boldsymbol{r}, \tau). \tag{12.104}$$

这就是費米年龄方程。函数 q 即所謂"減速密度"，它代表单位体积内每秒鐘达到与 τ 相应的能量 E 以下的中子数目，也就是单位体积内每秒鐘由于散射而能量从 E 以上降到 E 以下的中子数。那么公式(12.103)可以这样来理解：按照公式(12.88)所給出 ξ 的定义，那是从統計平均来看，在每一次中子和原子核碰撞，能量度量 u 所起的变化。如果 u 的变化范围是 du，那么每一个中子起这样一个 u 的变化就得碰撞 du/ξ 次；而每单位体积每秒有 q 个中子在經过这种变化，所以每单位体积每秒的碰撞数是 $q du/\xi$，这正好是 $\Psi_0 du$。所以 $q du/\xi = \Psi_0 du$，这就給出公式(12.103)。

由于在推导年龄方程的时候，引进了很多各种不同的簡化，这些都是費米理論应用的限制。在我們討論这个理論的适用范围之前，先給出一个求解年龄方程的簡单例子。

12.10. 平面单一能量源的中子減速

对于能量为 E_0 的单一能量源，这源的一項是

$$\bar{S}(\boldsymbol{r}, \tau) = Q(\boldsymbol{r})\delta(\tau). \tag{12.105}$$

对于无穷介質中在 $z = 0$ 处的单位強度的平面源的問題，年龄方程可簡化为

$$\frac{\partial^2 q}{\partial z^2} = \frac{\partial q}{\partial \tau} - \delta(z)\delta(\tau). \tag{12.106}$$

我們能够借拉普拉斯变换的方法来解这个問題。其实令

$$\phi(z, s) = \int_0^\infty e^{-s\tau} q(z, \tau) d\tau, \tag{12.107}$$

由(12.95)給出初始条件为

$$q(z, 0) = 0, \tag{12.108}$$

那么(12.106)变为

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} - s\phi = -\delta(z). \tag{12.109}$$

假如我們使

$$L = \frac{1}{\sqrt{s}} \quad 和 \quad D = 1,$$

則方程(12.109)以及对于 z 的边界条件，正好就是 § 12.3 中的平面源的扩散問題．因此，和(12.40)一样，我們能够写出它的解

$$\phi(z, s) = \frac{1}{2\sqrt{s}} e^{-z\sqrt{s}}. \tag{12.110}$$

由拉普拉斯变换的逆变换給出

$$q(z, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\tau}} e^{-\frac{z^2}{4\tau}}. \tag{12.111}$$

(12.111)表明，对于任何固定的 z，中子減速密度作为 τ 的函数，开始时候随 τ 增大而上升，达到一个高峯以后然后重新下降．距离源近的地方，峯和 $\tau = 0$ 靠得非常近，就是靠近其初始能量． 当 z 增加时，減速则发生了，此峯移向大的 τ 值方面或者低能量方面．图 12.7 表示了这些情况．

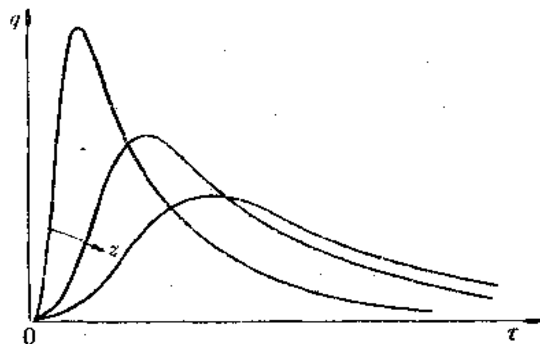


图 12.7.

12.11. 年龄方程的应用範围

在推导年龄方程时，我們除了应用 § 12.5 扩散理論中所講的类似条件以外，又加上了下面的条件：

(1) 在对数能量变化为 ϵ 的范围内平均自由路程的变化不很显著；

(2) 中子离开源之后，受到的碰撞次数很大；

(3) 离开源的距离并不太远．

与扩散理論所受的限制一样，可以想象，当靠近源时年龄理論也不能应用． 但是，只要中子是已經受过許多次碰撞，其能量已被充分降低了，这时即使在离开源的距离比起平均自由路程还小，年龄理論也是适用的． 这是因为扩散理論的失敗是由于中子在离开源之后沒有足够时間使之受到碰撞，然而如果我們仅仅注意能量衰減

了的粒子，这些不正常的中子就不在我們的考虑之内了．此外，由研究平面边界附近的情况表明，"外延边界"，即边界外面外插的中子密度为零的一点距边界的距离，它的特性为最慢的中子的平均自由路程所决定．最后，俘获条件不能出現，因为我們已經假定了沒有俘获．

为了弄清楚我們所推出的年龄方程中为何包含有这些条件，我們仔細地考察一下在解波尔兹曼方程时所作的一些近似．为了这个目的，我們用平面源的年龄方程的解(12.111)．首先，要(12.79)的展开式适用，則要求 $\Psi_1 \ll \Psi_0$．但是 Ψ_1 是通过(12.98)而与 Ψ_0 相关的．用(12.111)，則我們有条件

$$\frac{1}{3}\frac{l_{tr}z}{2\tau}\Psi_0 \ll \Psi_0.$$

換句話說，我們一定要

$$z \ll \frac{6\tau}{l_{tr}} \qquad \left(=\frac{6L_s}{l_{tr}}L_s\right), \tag{12.112}$$

其中 L_s 即所謂減速長度，

$$L_s^2 = \tau, \tag{12.113}$$

它代表中子由初始能量 E_0 減速到 τ 所相应的能量所走过的距离，(12.112)就是前面一段中所講的限制条件(3)．現在来給出关于这个問題的数量級．例如，由裂变中子($E_0 = 2$ 兆电子伏)到热中子($E = 0.025$ 电子伏)在鈹中 τ 是 98 厘米^2，在碳中 τ 是 350 厘米^2．

其次，当我們假設(12.85)的 $\Psi_0(z, u-w)$ 的展开式只取两項就够用了的时候，我們曾經假定

$$w\frac{\partial\Psi_0}{\partial u} \ll \Psi_0.$$

但由(12.87)及(12.88)我們知道，w 的平均值是 ξ．接着应用(12.111)，我們有

$$\xi\frac{\partial\Psi_0}{\partial u} = \xi\frac{\partial\Psi_0}{\partial\tau}\frac{d\tau}{du} = \frac{1}{6}l_s l_{tr}\left(\frac{-z^2}{2\tau^2}+\frac{1}{\tau}\right)\Psi_0.$$

这样，上述条件簡化成

$$\frac{1}{\tau}+\frac{-z^2}{2\tau^2} \ll \frac{6}{l_s l_{tr}}.$$

它要求，最少要有

$$\tau \gg \frac{l_s l_{tr}}{6}. \tag{12.114}$$

这就是前面所讲的条件(2).

最后，我們曾經假定可以用 $\Psi_1(z, u)$ 代替 $\Psi_1(z, u-w)$，这就相当于要求

$$\epsilon \frac{\partial \Psi_1}{\partial u} \ll \Psi_1.$$

但是 $\Psi_1 = \frac{l_u}{3}\frac{z\Psi_0}{2\tau}$. 所以，假使我們假定(12.114)的限制早已满足，那么，

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial u} \sim \frac{dl_u}{du}\frac{1}{l_u}\Psi_1.$$

这样上面的限制等价于

$$\epsilon \frac{1}{l_s}\frac{dl_s}{du} \ll 1. \tag{12.115}$$

(12.115)説明了，在能量間隔 ϵ 中平均自由路程的变化比 1 小得很多，这就是前面所讲的条件(1). 对較重的元素，ϵ 比較小而且 σ 随能量的变化也小；因此这些条件永远是满足的.

这样我們看到了，年龄理論中的限制条件(1)和(2)是对(12.85)及(12.92)中的积分进行近似的結果. 假如我們不进行这些近似而就直接用这些方程中积分的完整形式，这就只剩下限制条件(3)了，并且其理論能够用到輕的散射原子核上去，例如氫和氘.

12.12. 年龄方程的应用

对于能量为 E_0 或者 $\tau = 0$ 的单一能量的源，由(12.104)，其普遍的年龄方程是

$$\nabla^2 q = \frac{\partial q}{\partial \tau} - S(\boldsymbol{r})\delta(\tau). \tag{12.116}$$

減速密度 q 是与中子密度 $N_0(\boldsymbol{r}, u)$ 相关的，也就与单位体积中单位对数能量范围中的中子数相关的，由(12.77)及(12.103)，其关系式如下：

$$q(\boldsymbol{r}, \tau) = \xi N_0(\boldsymbol{r}, u)v(u)\sigma(u). \tag{12.117}$$

量 $N_0(\boldsymbol{r}, u)v(u)\sigma(u)du$ 是单位时間内在区間 du 内单位体积中受到碰撞的中子数. 因为在每一次碰撞里 u 的平均变化是 ξ，很清楚，在年龄理論的适用范围里，$q(\boldsymbol{r}, \tau)$ 可以看作是"在 u 空間中的中子流密度"，也就是 $q(\boldsymbol{r}, \tau)$ 代表穿过相应于 τ 的能值的单位体积内中子数的变化率. 因为我們假設了沒有吸收，由中子数的守恆，則要求 $q(\boldsymbol{r}, \tau)$ 对整个空間的积分等于中子的产生率，而与 τ 无关. 这个条件实际上是包含在(12.116)里，我們可以从把(12.116)对整个空間积分而看到这一点. $\nabla^2 q$ 的积分是

等，这样我們得到

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\int q(\boldsymbol{r}, \tau)dV = \delta(\tau)\int \bar{S}(\boldsymbol{r})dV.$$

所以对 τ 求积分，我們有

$$\left.\begin{aligned}\int q(\boldsymbol{r}, \tau)dV &= 0 & \tau < 0;\\ \int q(\boldsymbol{r}, \tau)dV &= \int \bar{S}(\boldsymbol{r})dV & \tau > 0.\end{aligned}\right\} \tag{12.118}$$

(12.118)只有在減速的年龄理論是近似成立的时候才是正确的.

在 § 12.10 中看到，对于在 $z = 0$ 的单一能量的平面源，減速密度 q 由 (12.111) 給出. 对于点源的減速密度 q 可以用 (12.13) 給出的平面源問題和点源問題之間的关系，这样，假如 r 是离源的距离，$q(\boldsymbol{r}, \tau)$ 由下式給出：

$$q(\boldsymbol{r}, \tau) = \frac{e^{-r^2/4\tau}}{(4\pi\tau)^{3/2}}. \tag{12.119}$$

对于任何指定的 τ，(12.111)及(12.119)給出能量相应于这个 τ 的中子在空間中的分布. 我們能够在这两种情况下对具有这样的特定能量的中子計算它的 z^2 和 r^2 的平均值. 其結果为：对于平面源，

$$\left.\begin{aligned}\overline{z^2} &= 2\tau,\\ \text{对于点源，}\quad \overline{r^2} &= 6\tau.\end{aligned}\right\} \tag{12.120}$$

$\sqrt{\tau}$ 被取作为減速长度 L_s. 所以从(12.120)，我們有

$$L_s^2 = \frac{\overline{r^2}}{6} = \frac{\overline{z^2}}{2}. \tag{12.121}$$

这些計算表明，同样能量的中子，对于点源情况，中子游走的区域离源的距离比平面源的情形要大一些.

下面是一个能够用年龄理論处理的很有兴趣的問題. 这就是考虑在一个非均匀介质的两个不同区域中的減速，这两个区域原子本身是相同的，唯一的区别只是散射原子的密度有所不同. 因此，在两个区域里，平均自由路程的不同只是因为密度 ρ 的不同，这样

$$\frac{\sigma_2(E)}{\sigma_1(E)} = \frac{l_1(E)}{l_2(E)} = \frac{\rho_2}{\rho_1}. \tag{12.122}$$

对于某一固定的中子能量值，則有

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\rho_2^2}{\rho_1^2}. \tag{12.123}$$

假設源在区域 1 中，在两个区域中的年龄方程是

$$\nabla^2 q_1 = \frac{\partial q_1}{\partial \tau_1} - \bar{S}(\boldsymbol{r}, \tau_1) \tag{12.124}$$

及

$$\nabla^2 q_2 = \frac{\partial q_2}{\partial \tau_2}.$$

为方便起見，可以把 q_2 也考虑为 τ_1 的函数，因而使得两个区域中具有相等的能量的中子可以应用同样的論証．按照(12.123)，我們有

$$\nabla^2 q_2 = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^2 \frac{\partial \tau_2}{\partial \tau_1}. \tag{12.125}$$

在两个区域的分界面上，$N_0(\boldsymbol{r}, u)$ 及 $N_1(\boldsymbol{r}, u)$ 必須相等．按照(12.117)，首先要求

$$q_2 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} q_1 = \frac{\rho_2}{\rho_1} q_1, \tag{12.126}$$

其次，

$$\frac{\partial q_2}{\partial n} = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^2 \frac{\partial q_1}{\partial n} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^2 \frac{\partial q_1}{\partial n}, \tag{12.127}$$

其中 n 是分界面的法綫．然后可由(12.124)及(12.125)再加上边界条件(12.126)及(12.127)就可以确定出在两个区域中的減速問題．

12.13. 靠近边界的解

在扩散理論中我們已經看到，在散射介質与真空的界面上，中子密度并非精确地等于零．現在的減速問題中，我們仍然取原来的源的情況．唯一的差别是，現在不同能量的中子需要各别分开来处理．但是，对于具有同样能量的一羣中子，在 § 12.6 的前一部份中，关于边界的考虑仍然适用．这样，代替(12.64)，我們有

$$q = \frac{2}{3}\, l_{tr}(\tau) \frac{\partial q}{\partial n}, \tag{12.128}$$

其中 n 是边界的法綫方向，它指向介質的內部．当然現在 l_{tr} 一般說来是 τ 的函数．初始条件(12.108)及边界条件(12.128)在一起組成了解年龄方程所必須的全部知識．

事实上由于 l_{tr} 是 τ 的函数，一般地說这使得数学問題复杂化了．但是，由于 σ 是随能量增加而減小的，因此我們可以假設

$$l_{tr}(\tau) = l_{tr}(0) + Ae^{-a\tau},$$

这样我們还是可以得到一些結果．假如 A 是小量，即 σ 随能量的变化很慢，变数 l_{tr}

的解可以当作是对于常数 l_{tr} 的微扰来处理．这样就使数学分析变得更加简单了．

問題 12.1. 考虑在 U^{238}(密度为 18.68 克/厘米^3,原子量为 238.07) 里中子的扩散．在 U^{238} 里热中子的俘获截面是每原子 2.8 靶(1 靶 = 10^{-24} 厘米^2)，而散射截面是 8.2 靶．試計算 σ 和 f,进而計算 f_r, l_r.

問題 12.2. 用問題 12.1 中所給的数据,应用(12.48)計算其相应的 $\boldsymbol{v}$.

問題 12.3. 由(12.85) 及 (12.92) 出发，求出关于 Ψ_0 和 Ψ_1 的拉普拉斯变换 (对于 u) 所适合的方程．

第十三章　热　輻　射

在第十章中推导輸运过程理論的一般公式时，曾經引入过两种热通量 $\boldsymbol{q}$ 和 $\boldsymbol{q}_R$. $\boldsymbol{q}$ 是传导热通量，即通过分子运动来传递的热通量。这种方式在第六章中已經討論过。本章以另一种热通量 $\boldsymbol{q}_R$ 作題材，即能量系通过輻射传递，或者說通过电磁波传播。为什么我們把它放在这里来討論呢？这是由于在实践上，热輻射以及輻射热的传遞只是在高温，也就是温度的数量級达几千度（°K）时才重要，对大部分工程問題只考慮热传导也就够了。另一方面，从教授法观点来看，热輻射和前一章的中子扩散极其相似，我們可以在前一章的基础上討論热輻射。

很多工程教科书中都有关于輻射传热的題目，但它們着重的是固体表面間的輻射传热問題，介于表面間的空間为某种对热波透明的介質所填充。因此介質的存在对輻射沒有影响，問題就归結为在表面上发射和吸收輻射，这問題属輻射綫的几何学，分析是簡单的，我們不在这里討論它，讀者可以參考有关热传递的教科书。

以下要討論当空間布有相当不透明的介質时，輻射的发射和吸收的問題。从发射点到吸收点，輻射将以不規則的小跳跃行进。这些跃距的平均值叫作"輻射的平均自由程"，这說明不透明介質中輻射传遞能量与扩散的运动論运动很相似。鎔炉中鉄水的輻射，其性質就属这一类，燃燒机内部热气体中的輻射又是一例。把輻射看作是光子的运动，与扩散就更相似，只是現在光子代替了中子扩散問題中的中子，而且运动速度提高到光速 c。我們将在这一基础上发展輻射传热理論。

13.1. 輻射場

討論在一輻射場中沿某一路径传遞的能量时，射綫（几何光学）概念是不适用的。因此我們采用别的方法。图 13.1 中 P 是一个定点，L 是經过 P 的定綫，在 P 点取面积单元 da，它的法綫 N 和 L 的夹角是 θ。由 da 的每一点 P' 画一条与 L 平行的綫，用这綫作軸，P' 为頂点，作一个立体角为 $d\omega$ 的錐体单元。全部錐体的集合确定一个半无限的截頂圓錐体，其有限的一端是 da。

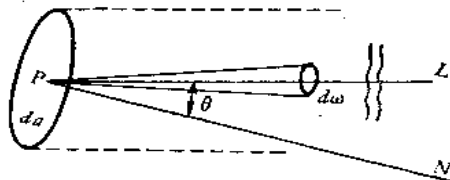


图 13.1.

輻射經由 da 传遞。設 dE_ν 是 dt 时間内

沿截頂圓錐体内部的方向通过 da 传递的、而頻率在 ν 到 $\nu+d\nu$ 間的能量．可以发現，輻射場的規律是：当比例

$$\frac{dE_\nu}{\cos\theta\, da\, d\omega\, d\nu\, dt}$$

在 dt, $d\omega$, da, $d\nu$ 以任何方式趋于零时，趋向有限的极限．这极限是正的，而且是 P 和 L 的函数，与 θ 角无关．以 I_ν 表示这一极限，叫作 P 点沿 L 方向的輻射比強度，或簡称为 P 点沿 L 的強度．

有了这一定义后，給定 I_ν，就得到在 dt 时間内，經过 da 沿着与 da 的法綫成 θ 角的方向、在立体角为 $d\omega$ 的錐体内部流动的、而頻率在 ν 到 $\nu+d\nu$ 間的能量

$$dE_\nu = I_\nu \cos\theta\, da\, d\omega\, d\nu\, dt. \tag{13.1}$$

在一点上強度与方向无关，則輻射場在該点为各向同性．若所有的点和所有的方向上強度都相同，輻射場是均匀而且各向同性的．

現在要解释一下上述定义中 $\cos\theta$ 的出現．在同一場中，当法綫 N 向 L 在 P 点的垂綫位置偏轉时，也就是 da 轉向与 L 平行的位置时，由 P 点的 da 和 $d\omega$ 确定的截頂圓錐体内部流动的能量就要減少．由于輻射实际上是电磁波的传播，在 L 方向上的輻射意味着波具有与 L 垂直的波前．由图 13.1，实际上基本单元不应該是 da，而是它在波前平面上的投影 $da' = da\cos\theta$．所以 I_ν 也可以定义为单位时間内，通过 P 点与 L 垂直的单位表面积，沿 L 方向在单位立体角的錐体内部流动的具有单位頻率間隔的能量．

每一个光子的能量是 $h\nu$，速度是 c（光速），以 $h\nu c$ 除 I_ν 就得到 L 方向上頻率 ν 的光子密度．L 方向用单位矢量 $\boldsymbol{\Omega}$ 表示，于是 I_ν 就是空間矢量 $\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{\Omega}$ 和 ν 的函数，即

$$I_\nu = I_\nu(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}, \nu). \tag{13.2}$$

13.2. 輻射和物質的相互作用

当光子和一个分子或原子碰撞时，它可能被散射或者被俘获．俘获就是光子被吸收；散射使光子的方向改变，参加另一光束．和中子扩散問題相反，在均匀的不透明物質中，光的散射比吸收少得多，在以后的討論中可以把它忽略而只考虑吸收．輻射的吸收常用質量吸收系数 k_ν 来描写，k_ν 的定义为強度 I_ν 通过一层在单位面积内有单位質量的吸收层以后所損失的分数．設 ρ 为介質密度，单位时間内 I_ν 的損失率是 $k_\nu \rho c I_\nu$．ρk_ν 的量綱是長度的倒数，而 $1/\rho k_\nu$ 是頻率 ν 的輻射的平均自由程的量度．

在外輻射場的影响下介質本身也能发出輻射．設单位質量、单位面积的介質层、

在空間一点 $\boldsymbol{r}$、方向 $\boldsymbol{\Omega}$ 上发出的輻射强度为 $j(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{\Omega}, \nu)$. 单位时間内因这样的輻射源而增加的强度是 ρcj. 与中子扩散問題相似，設輻射場处在定常平衡状态，則有

$$c\boldsymbol{\Omega}\cdot\nabla I_\nu = -k_\nu\rho c I_\nu + \rho cj.$$

或者以 ρc 除方程，得

$$\frac{1}{\rho}\boldsymbol{\Omega}\cdot\nabla I_\nu = -k_\nu I_\nu + j, \tag{13.3}$$

(13.3)是輻射能传递的基本方程. 必須記住，质量吸收系数 k_ν 是介質的分子或原子发生能級跃迁的后果，因而与分子和原子的聚集态有关. 对于給定的介質，k_ν 依賴热力学变数 T 与 ρ，也就是对任意一个頻率，

$$k_\nu = k_\nu(T, \rho). \tag{13.4}$$

分子和原子可以因化学反应产生亚稳激发态而发生輻射，这叫作化学发光反应，由光化学反应的动力学决定，每个特殊情形必須分別处理. 我們不討論这一类型的輻射，而着重討論热輻射，也就是因介質温度产生的輻射. 实質上这时物質和輻射場处于热力学平衡. 如本章后一节所示，基尔霍夫 (Kirchhoff) 定律[1] 給出一个非常重要的关系：

$$j = k_\nu B_\nu(T). \tag{13.5}$$

其中 $B_\nu(T)$ 是温度 T 与 ν 的普适函数，但与 Ω 无关. 发出的輻射是各向同性的. 实际上它就是黑体輻射. 按照 (6.21)，单位体积内发出具有单位頻率間隔的平衡輻射是

$$\frac{8\pi h\nu^3}{c^3[e^{h\nu/kT}-1]}.$$

这一能量密度被 $h\nu$ 除以后就得到单位体积内的光子数目：

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3[e^{h\nu/kT}-1]}.$$

以 4π (总的立体角)除光子数密度，再乘以 $h\nu c$，就得每单位立体角的輻射强度，因此，

$$B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2}\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}. \tag{13.6}$$

将(13.5)代入(13.3)，得到热輻射的基本方程如下：

$$\boldsymbol{\Omega}\cdot\nabla I_\nu = -\rho k_\nu I_\nu + \rho k_\nu B_\nu(T). \tag{13.7}$$

---

1) 参看 A. E. Ruark and H. C. Urey, "Atoms, Molecules and Quanta", McGraw Hill, 1930, p. 60.

假如問題性质是一維的,仅有空間坐标 z 进入計算,所有的量与 x 及 y 无关. 当 θ 是矢量 $\boldsymbol{\Omega}$(或射綫方向)和 z 軸間的夹角,且

$$\cos\theta = \mu, \tag{13.8}$$

则对任何頻率,I_ν 仅是 z 和 μ 的函数. 于是(13.7)化成

$$\mu\frac{\partial I_\nu}{\partial z} = -\rho k_\nu(z,\mu) + \rho k_\nu B_\nu(T). \tag{13.9}$$

这一方程是天体物理学中輻射传递理論[1]的基础,这理論是研究輻射通过太阳和其他星球的光暈层的历史,特别是企图通过这理論去解释由太阳表面观测到的 I_ν 与 ν 和 μ 的函数关系. 这一传递理論的分析很复杂,需要很长的篇幅来叙述. 我們的輻射通量問題簡单得多,因为我們感兴趣的只是由全部 ν 和 μ 輸运的能量,而不是与单个 ν 和 μ 有关的精細变化.

13.3. 輻射热通量

对一固定頻率,ρk_ν 只是 z 的函数,(13.9)可以重写成

$$\mu\frac{\partial I_\nu}{\partial \zeta} = -I_\nu + B_\nu(T),$$

其中

$$\zeta = \int_0^z \rho k_\nu dz'; \quad d\zeta = \rho k_\nu dz. \tag{13.10}$$

所以解的形式是

$$I_\nu(\zeta,\mu) = e^{-\zeta/\mu}\int^\zeta \frac{1}{\mu} B_\nu(T) e^{\zeta'/\mu} d\zeta', \tag{13.11}$$

积分下限由边界条件决定. 再一次提醒讀者,k_ν 不仅是 ν 的函数,也是 T 与 ρ 的函数. 所以(13.11)右边的 $B_\nu(T)$ 是 ζ' 的函数,应該放在积分号内.

当 $\mu > 0$,輻射綫都来自 z 平面以下的空間. 我們假定輻射場是无穷大的,在 $\zeta\to\infty$ 时 $I_\nu = 0$,也就是边界上沒有能量流入場内. 由(13.11)得出

$$I_\nu(\zeta,\mu) = \int_{-\infty}^\zeta \frac{1}{\mu} B_\nu(T) e^{-\frac{\zeta-\zeta'}{\mu}} d\zeta' \qquad \mu > 0. \tag{13.12}$$

类似地,对 $\mu < 0$,輻射綫来自 z 平面上部的空間. 再一次假定在边界 $\zeta\to+\infty$ 上沒有能量流入場内,就有

$$I_\nu(\zeta,\mu) = \int_{+\infty}^\zeta \frac{1}{\mu} B_\nu(T) e^{-\frac{\zeta'-\zeta}{\mu}} d\zeta' \qquad \mu < 0. \tag{13.13}$$

1) 参看 S. Chandrasekhar, "Radiative Transfer", Oxford, 1950; V. Kourganoff, "Basic Methods in Transfer Problems", Oxford, 1952.

頻率为 ν 的淨輻射热通量 $q_{R,\nu}$ 就是对所有的 Ω 在单位时間流过垂直 z 軸的单位面积的能量. 因此,

$$q_{R,\nu}=\int_0^{2\pi}d\phi\int_{-1}^{1}\mu I_\nu d\mu=2\pi\int_{-1}^{1}\mu I_\mu d\mu. \qquad (13.14)$$

将(13.12)和(13.13)代入(13.14),有

$$q_{R,\nu}=2\pi\int_0^1 d\mu\left\{\int_{-\infty}^{\zeta}B_\nu(T)e^{-\frac{\zeta-\zeta'}{\mu}}d\zeta'-\int_{\zeta}^{\infty}B_\nu(T)e^{-\frac{\zeta'-\zeta}{\mu}}d\zeta'\right\}. \qquad (13.15)$$

为了簡化这一热通量的表示式,我們引入假定:流体的物态变数在輻射的一个平均自由程 $1/\rho k_\nu$ 以内变化得很少. 于是让我們在 ζ 附近展开 $B_\nu(T)$:

$$[B_\nu(T)]_{\zeta'}=[B_\nu(T)]_{\zeta}+(\zeta'-\zeta)\frac{dB_\nu(T)}{d\zeta}+$$
$$+\frac{(\zeta'-\zeta)^2}{2!}\frac{d^2B_\nu(T)}{d\zeta^2}+\frac{(\zeta'-\zeta)^3}{3!}\frac{d^3B_\nu(T)}{d\zeta^3}+\cdots. \qquad (13.16)$$

将其代入(13.15),得

$$q_{R,\nu}=-4\pi\left\{\frac{dB_\nu(T)}{d\zeta}\int_0^1 d\mu\int_0^\infty \eta e^{-\eta/\mu}d\eta+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{3!}\frac{d^3B_\nu(T)}{d\zeta^3}\int_0^1 d\mu\int_0^\infty \eta^3 e^{-\eta/\mu}d\eta+\cdots\right\}.$$

对 η 的积分是我們所熟知的 Γ 函数,我們最終得到

$$q_{R,\nu}=-4\pi\left\{\frac{1}{3}\frac{dB_\nu(T)}{d\zeta}+\frac{1}{5}\frac{d^3B_\nu(T)}{d\zeta^3}+\cdots\right\}. \qquad (13.17)$$

若 L 是場的特征長度,令全部頻率平均輻射的平均自由路程为 l_R, 即

$$l_R=\left(\frac{1}{\rho k_\nu}\right)_{\text{平均}},$$

这样(13.17)中第二項与第一項的比例和 $\left(\frac{l_R}{L}\right)^2$ 同数量級. 因此,当場的大小远大于輻射平均自由路程时,(13.17)中的第二項就可以略去. 回到空間坐标 x, y, z, 我們还可以把矢量 $q_{R,\nu}$ 写成

$$q_{R,\nu}=-\frac{4\pi}{3\rho k_\nu}\nabla(B_\nu(T)) \qquad (13.18)$$

以推广到三維情形. 总的热通量矢量 q_R 是 $q_{R,\nu}$ 对所有頻率的积分. 因此

$$q_R=-\frac{1}{3\rho}\int_0^\infty\frac{1}{k_\nu}\nabla[4\pi B_\nu(T)]d\nu. \qquad (13.19)$$

但是 $B_\nu(T)$ 仅是頻率和温度的函数,因此

$$\nabla[4\pi B_\nu(T)]=\frac{d}{dT}[4\pi B_\nu(T)]\nabla T.$$

(13.19)可以改写成

$$\boldsymbol{q}_R=-\frac{1}{3\rho}\left\{\int_0^\infty\frac{1}{k_\nu}\frac{d}{dT}[4\pi B_\nu(T)]d\nu\right\}\nabla T. \tag{13.20}$$

这一表示式能够进一步簡化. 为此,我們引进一个确定的平均輻射的平均自由路程 l_R,即所謂的罗西兰(Rosseland)平均:

$$l_R=\frac{\dfrac{1}{\rho}\displaystyle\int_0^\infty\frac{1}{k_\nu}\frac{d}{dT}[4\pi B_\nu(T)/c]d\nu}{\dfrac{d}{dT}\displaystyle\int_0^\infty\frac{4\pi B_\nu(T)}{c}d\nu}, \tag{13.21}$$

其中分母上的积分是平衡时黑体輻射的能密度,也就是按照(6.19),

$$\int_0^\infty\frac{4\pi B_\nu(T)}{c}d\nu=\frac{8\pi^5k^4}{15c^3h^3}T^4=aT^4, \tag{13.22}$$

a 是斯武藩常数(7.569×10^{-15} 尔格·厘米$^{-3}$°K^{-4}). 于是(13.20)变成

$$\boldsymbol{q}_R=-\frac{cl_R}{3}\frac{d(aT^4)}{dT}\nabla T. \tag{13.23}$$

(13.23)有簡单的物理意义: c 是光子速度, 而 $d(aT^4)/dT$ 是每单位体积光子的比热. 按照(11.47), 在(13.23)中温度陡度前面的系数仅是与光子有关的热传导系数. 在这一形式中, 輻射热通量和 ∇T 成正比, 因而和(10.64)中規定輸运过程的一般理論的結論相符合. 現在我們来举一个可能是很有兴趣的例子,計算在固体中的輻射热传导. 令 $l_R=10^{-3}$ 厘米, $T=4000$°K, 由于 $c\sim3\times10^{10}$ 厘米/秒, 則

$$\frac{cl_R}{3}\frac{d(aT^4)}{dT}=\frac{4}{3}\times7.569\times10^{-15}\times4000^3\times3\times10^{10}\times10^{-3}\times10^{-7}\times\frac{1}{4.185}=$$

$$=0.00047\ \text{卡}\cdot\text{厘米}^{-1}\cdot\text{秒}^{-1}\cdot{}^\circ\text{K}^{-1}.$$

这数值通常比金屬中的电子传导率小得多, 和絕緣体中晶格波的传导率同数量級. 而另一种情况是处于压力下的极高温气体,例如星球内部的情形,那里輻射热通量 $\boldsymbol{q}_R$ 将比传导热通量 $\boldsymbol{q}$ 大得多, 因为輻射传导率比分子传导率对温度的依賴更强(T^3), 而且 l_R 也比上面对固体引証的数值大. 事实上, 在計算星球内部热通量时,常略去分子传导率,只考虑輻射传导率.

13.4. 边界条件

当流体或介質有边界包围时,要完全地解决温度分布問題,除了介質中的热通量

表示式(13.23)，我們还需要确定边界条件．如果边界是介質和眞空的交界，在边界上的热通量矢量 $\boldsymbol{q}$ 仅仅是由于向眞空輻射——眞空不能因传导而接受热．通常我們規定边界上的热通量矢量 $\boldsymbol{q}$ 为 $\boldsymbol{q}_w$，則有

$$\boldsymbol{q}_w = -\left[\lambda + \frac{c l_R}{3}\frac{d(aT^4)}{dT}\right]\frac{dT}{dn}, \tag{13.24}$$

其中 λ 是分子热传导系数，n 是边界的外向法綫．

如果边界是介質和固体的界面，通常要规定間壁的温度 T_w．对介質有边界条件，

$$T = T_w \quad (\text{在間壁上}). \tag{13.25}$$

流到間壁上的热通量算为(13.23)給出的輻射热通量和传导热通量的和．

13.5. 流体的发射率

設一流体层由平面 $z=0$ 和 $z=b$ 围成，且由于流体的温度很高，在两个平面边界的任一边均有輻射发出．我們考慮平面 $z=b$ 上的輻射，它有 $\mu>0$ 时的 I_ν．在 $z=0$，沒有輻射进入流体，因此在 $z=0$ 处，当 $\mu>0$ 时 $I_\nu=0$．按照(13.11)和(13.14)，在 $z=b$ 上与 $\zeta_0=\int_0^b \rho k_\nu dz$ 对应的能通量为

$$\boldsymbol{q}_R = 2\pi\int_0^\infty d\nu\int_0^1 d\mu\int_0^\zeta B_\nu(T)e^{-\frac{(\zeta_0-\zeta)}{\mu}}d\zeta. \tag{13.26}$$

当密度 ρ、質量吸收系数 k_ν 和流体的温度被規定为 z 的函数以后，就可以进行輻射的計算．但是，一般討論需要較复杂的数学分析，下面就等温和均匀的流体层这一較簡单的情形进行分析．

在等温和均匀流体层的情形中，T 不是 z 的函数，也不是 ρ 和 k_ν 的函数，因此 T 不是 ζ 的函数．于是就可以进行对 ζ 的积分：

$$\int_0^{\zeta_0} B_\nu(T)e^{-\frac{(\zeta_0-\zeta)}{\mu}}d\zeta = \mu B_\nu(T)\left[1-e^{-\frac{\zeta_0}{\mu}}\right]. \tag{13.27}$$

然后对 μ 的积分，得

$$\int_0^1 d\mu\int_0^{\zeta_0} B_\nu(T)e^{-\frac{(\zeta_0-\zeta)}{\mu}}d\zeta = B_\nu(T)\left[\frac{1}{2}-\int_0^1 \mu e^{-\frac{\zeta_0}{\mu}}d\mu\right].$$

最后的积分可以写成更标准的函数如下：令 $\zeta_0/\mu=\xi$，于是

$$\int_0^1 \mu e^{-\frac{\zeta_0}{\mu}}d\mu = \zeta_0^2\int_{\zeta_0}^\infty \frac{e^{-\xi}}{\xi^3}d\xi = \frac{1}{2}\left[e^{-\zeta_0}-\zeta_0 e^{-\zeta_0}+\zeta_0^2\int_{\zeta_0}^\infty \frac{e^{-\xi}}{\xi}d\xi\right].$$

因为現在 ρk_ν 与 z 无关，$\zeta_0 = \rho k_\nu b$，最后我們可以写出輻射热通量为

$$\boldsymbol{q}_R = \pi\int_0^\infty B_\nu(T)\{1 - e^{-\rho k_\nu b} + \rho k_\nu b e^{-\rho k_\nu b} - (\rho k_\nu b)^2 \mathrm{Ei}(-\rho k_\nu b)\}d\nu, \quad (13.28)$$

其中 Ei $(-x)$ 被定义为积分，

$$\mathrm{Ei}(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-\xi}}{\xi}d\xi. \quad (13.29)$$

但是按照(13.22)，量

$$\pi\int_0^\infty B_\nu(T)d\nu = \frac{c}{4}aT^4 \quad (13.30)$$

恰是黑体在温度 T 发出的輻射．假如我們取 $\boldsymbol{q}_R$ 对黑体輻射的比为发射率 ϵ，于是对一温度为 T 的流体层，若密度为 ρ 而厚度为 b，则有

$$\epsilon = \frac{1}{aT^4}\int_0^\infty \frac{4\pi B_\nu(T)}{c}[1 - e^{-\rho k_\nu b} + \rho k_\nu b e^{-\rho k_\nu b} - (\rho k_\nu b)^2 \mathrm{Ei}(-\rho k_\nu b)]d\nu. \quad (13.31)$$

前面的討論指出，发射率和輻射流体的几何形状及大小有关．为了避免問題复杂化，并分离光学与几何因子，我們引入光程与程长的概念．在前面的例子中，程长 z/μ 是取向为 μ 的射綫通过 z 厚度的层时所經历的长度．事实上关于輻射場的一般方程(13.11)，与(13.27)一样，能給出程长为 L 的射綫通过等温和均匀場时的比強度，

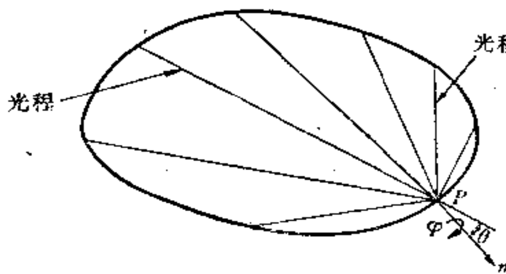


图 13.2.

$$B_\nu(T)[1 - e^{-\rho k_\nu L}]$$

对所有頻率积分，

$$\int_0^\infty B_\nu(T)[1 - e^{-\rho k_\nu L}]d\nu$$

表示輻射綫的程长为 L 时的強度．对这一光程，我們可以定义发射率 $\epsilon(T, \rho L)$ 如下：

$$\epsilon(T, \rho L) = \frac{1}{aT^4}\int_0^\infty \frac{4\pi B_\nu(T)}{c}[1 - e^{-\rho k_\nu L}]d\nu. \quad (13.32)$$

这就是通常計算的发射率．对于某种形状的高温流体，射綫从边界的一边到另一边时不在内部交叉（如图 13.2），历經所有不同光程的射綫积分，可以得到总的发射率 ϵ．例如，我們計算图 13.2 中 P 点的发射率，以 μ 表示光程与边界法綫 $\mathbf{n}$ 間夹角的余弦，φ 是对应的經角，則程长 L 是 μ 与 φ 的函数．P 点的发射率 ϵ 是

$$\epsilon = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 \mu\epsilon[T, \rho L(\mu, \varphi)]d\mu. \tag{13.33}$$

对厚度为 b 的流体层，$L = b/\mu$，普遍方程（13.33）和由特殊分析得到的（13.31）結果相同．因此（13.32）和（13.33）满足了几何效应和光学效应分离的要求．发射率 $\epsilon(T, \rho L)$ 的計算包含了輻射通量的計算．当它可以看作温度、密度和程长的一般函数时，任一普通位形可以用（13.33）計算．

13.6. 質量吸收系数

前面的討論指出，在輻射熱通量和热輻射計算中的基本量是質量吸收系数 k_ν．它在輻射問題中的重要性有些象分子間位势在計算物質的性質那样．因为在整个研究中，我們曾假定物質和輻射很接近热力学平衡，所包含的輸运过程又是由于輕度的不均匀性，質量吸收效应是热力学平衡时輻射和原子及分子相互作用的結果．在热力学平衡时，原子和分子在各种能級上的分布，已由前面几章中討論的統計力学定律所决定．当原子和分子遭受輻射的电磁場作用时，我們能够将質量吸收效应分解成能态間的跃迁效应．物質的热力学状态由两个变数决定，譬如是温度 T 和密度 ρ．因此对輻射的每一个頻率 ν，如同（13.4）規定的那样，k_ν 是 T 和 ρ 的函数．

气体的分子相互之間是近于独立无关的．作为一級近似，輻射和气体的相互作用可以認为是輻射与每个个别分子的相互作用的总和，它們是独立存在，不受其它分子的影响的．这是計算由分子的一个能級向另一个能級跃迁的几率的方法．当我們用統計力学知道了各个能級上的分子数目后，我們对各个不同能态的分子以及能級的各种跃迁求和，則可以得到总的跃迁几率．伴随着跃迁有能量吸收．利用这一方法，我們能够从分子和原子的知識計算質量吸收系数．

但是，由于我們忽略分子間所有的相互作用，能級就被严格限定，只有某些頻率的跃迁才是容許的．然而发射率是包括全部頻率的积分，現在被积函数并非在全部頻率区間上有非零值，只在頻率区間上的間断点有非零值；但是数学上的点是沒有寬度的，因此发射率一般地为零．这样一种描写不够真实．在真实的图象中，相互作用如碰撞，分子間的相互吸引，电磁波等等产生的扰动使跃迁頻率或“光譜綫”变寬．因此光譜綫除了有位置外，还有形状，也就是跃迁几率分布在一定的頻率間隔上，虽然几率的积分与沒有相互作用的結果近似，由于光譜綫的加寬会給出非零值的发射率．

在这里，我們要注意的是电磁波只能与原子和分子内部的电場相互作用，并不能和簡单的質量运动相互作用．因而輻射仅能作用于内部自由度使产生跃迁，并不作

用于平动自由度. 这証实了我們以前暗中所作的假定,即光譜綫是断續的,而不是連續的. 只在加寬效应使綫重迭时才会有連續光譜.

因此质量吸收系数理論的内容是, 首先計算个別分子和原子在内部运动的孤立状态上的跃迁几率. 然后,将这結果和热力学平衡时分布在各种能态上的分子数目的知識結合起来,以得到吸收綫的总強度. 最后考虑相互作用的微扰效应使綫加寬以确定质量吸收系数. 然后再用质量吸收系数計算气体的基本发射率.

13.7. 薛定諤方程的含时微扰

为了計算跃迁几率, 需要决定电磁波产生的电場和分子内部运动的相互作用. 很幸运,輻射产生的电場強度与分子或原子中的場強相比要弱得多,我們可以把电磁波考虑成微扰. 由于分子或原子的状态因这样的相互作用而改变,微扰应該和时間有关. 我們将首先表述薛定諤方程的含时微扰理論.

让我們考虑一个未受扰动的体系,它的含时波动方程如下:

$$H^0\Psi^0 = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi^0}{\partial t}. \tag{13.34}$$

它的归一化通解是

$$\Psi^0 = \sum_{n=0}^{\infty} a_n\Psi_n^0, \tag{13.35}$$

其中 a_n 是常数, 有 $\sum_n a_n^* a_n = 1$, 而 Ψ_n^0 是定态的含时波函数,对应的能值是 ϵ_0^0, ϵ_1^0, $\cdots$, $\epsilon_n^0\cdots$. 現在让我們假定实际体系的哈密尔顿算符除了 H^0(它与时間无关)外还包含有微扰項 H', 它是时間的函数, 也是体系坐标的函数. 为了把結果用未受扰动时的含时波函数表示,我們考虑体系的薛定諤时間方程为

$$(H^0 + H')\Psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{13.36}$$

满足这一方程的波函数是时間和体系坐标的函数. 对于給定的 t 值, 例如 t', $\Psi(t')$ 只是坐标的函数. 我們把 $\Psi(t')$ 按已知的未受扰动的波函数 Ψ_n^0 展开,其中 Ψ_n^0 也在 t' 时計算,即

$$\Psi(x_1, \cdots, z_N, t') = \sum_n a_n\Psi_n^0(x_1, \cdots, z_N, t'), \tag{13.37}$$

其中符号 $\Psi_n^0(x_1, \cdots, z_N, t')$ 表示在指数的时間因子中引进 t' 代 t. 量 a_n 是常数. 对任意 t 值都可以作出类似的表示式, 但常数 a_n 有不同的数值. (13.36) 的一般解

可以写成

$$\Psi(x_1, \cdots, x_N, t) = \sum_n a_n(t)\Psi^0(x_1, \cdots, x_N, t), \qquad (13.38)$$

$a_n(t)$ 只是 t 的函数,以使 Ψ 满足波动方程(13.36).

将(13.38)代入波动方程(13.36),得到

$$\sum_n a_n(t)H^0\Psi_n^0 + \sum_n a_n(t)H'\Psi_n^0 = -\frac{h}{2\pi i}\sum_n \dot{a}_n(t)\Psi_n^0 - \frac{h}{2\pi i}\sum_n a_n(t)\frac{\partial\Psi_n^0}{\partial t},$$

其中 $\dot{a}_n(t)$ 是 $a_n(t)$ 对 t 的微商. 由于(13.34)和(13.35),有下列等式:

$$-\frac{h}{2\pi i}\sum_n \dot{a}_n(t)\Psi_n^0 = \sum_n a_n(t)H'\Psi_n^0.$$

将这等式乘以 Ψ_m^{0*} 并对位形空間积分,注意到除非 $n = m$,所有左边的項由于波函数的正交性質等于零,我們就得到

$$\dot{a}_m(t) = -\frac{2\pi i}{h}\sum_{n=0}^{\infty} a_n(t)\int \Psi_m^{0*}H'\Psi_n^0 d\tau \qquad m = 0, 1, 2, \cdots. \qquad (13.39)$$

这是函数 $a_m(t)$ 的一組联立微分方程,对于具体問題,可以用这組方程計算这些函数.

作为应用方程組(13.39)的說明,我們考虑时間 $t = 0$ 的情形,我們知道,这时体系是处在定态上,这种情形可能已是由体系能量的测定而为已知的. 代表体系的波函数是 Ψ_l^0,其中 l 有特殊的数值. 假定有微扰 H' 作用在体系上一个短时間 t',在这段时期中,H' 与时間无关,忽略(13.39)右边除 $n = l$ 以外所有的項,也就是假定方程右边只有 $a_l(t)$ 保留下来,我們就能解(13.39). 首先我們要討論 a_l 本身的方程,这方程是

$$\frac{da_l(t)}{dt} = -\frac{2\pi i}{h}a_l(t)H'_{ll},$$

其中 $H'_{ll} = \int \psi_l^{0*}H'\psi_l^0 d\tau$,这方程可以立刻积分,给出

$$a_l(t) = e^{-2\pi i H'_{ll}t/h} \qquad 0 \leqslant t \leqslant t', \qquad (13.40)$$

这里假定了 $t = 0$ 时,$a_l = 1$.

公式(13.40)指出,在微扰作用的过程中系数 a_l 变化的方式. 在这过程中,波函数(忽略 $m \neq l$ 的項)是

$$a_l(t)\Psi_l^0 = \psi_l^0 e^{-\frac{2\pi i}{h}(\epsilon_l^0 + H'_{ll})t}.$$

現在来考虑(13.39)的其余方程,以决定 $m \neq l$ 时系数 $a_m(t)$ 的行为. 在(13.39)的右

边用初始值 $a_l(0)=1$ 代替 a_l,并忽略所有其他的系数 a_n,就得到近似的方程組

$$\frac{da_m(t)}{dt}=-\frac{2\pi i}{h}\int \Psi_m^{0*}H'\Psi_l^0 d\tau.$$

这又可以写成

$$da_m(t)=-\frac{2\pi i}{h}H'_{ml}e^{-\frac{2\pi i(\epsilon_l-\epsilon_m)t}{h}}dt \qquad 0\leqslant t\leqslant t',\ m\neq l,$$

其中

$$H'_{ml}=\int \psi_m^{0*}H'\psi_l^0 d\tau, \tag{13.41}$$

且 H'_{ml} 与 t 无关，这是因为我們曾經认为当 $0\leqslant t\leqslant t'$ 时 H' 与 t 无关，另外我們还用振幅函数 ψ_m^{0*}，ψ_l^0 和指数形式的时間因子代替了含时波函数 Ψ_m^{0*} 和 Ψ_l^0. 这些方程可以直接积分；引进积分限，并注意到对 $m\neq l$ 有 $a_m(0)=0$，我們就有

$$a_m(t')=H'_{ml}\frac{1-e^{-\frac{2\pi i(\epsilon_m-\epsilon_l)t'}{h}}}{\epsilon_m-\epsilon_l} \qquad m\neq l, \tag{13.42}$$

应該記住，下标 l 属初始态而 m 属其他态. 在 t' 小于 $h/(\epsilon_m-\epsilon_l)$ 时，表示式可以展开，給出

$$a_m(t')=-\frac{2\pi i}{h}H'_{ml}t' \qquad m\neq l. \tag{13.43}$$

在时間 t' 体系的波函数(在 $t=0$，它是 Ψ_l^0)近似地为

$$\Psi(t')=a_l(t')\Psi_l^0+\sum_m{}' a'_m(t')\Psi_m^0, \tag{13.44}$$

$\sum_m{}'$ 表示不包括 $m=l$ 的項，(13.44)中 $a_l\sim 1$ 而所有的 a_m 都很小. 只要体系保持孤立，这一波函数在时間較后于 t' 时仍然代表这一体系. 在第 m 个定态上找到体系的几率是 $a_m^*a_m$. (13.43) 指出，当 t' 很小时，作为从初始态 l 跃迁的結果，在定态 m 上找到体系的几率是

$$a_m^*a_m=\frac{4\pi^2}{h^2}H'^*_{ml}H'_{ml}t'^2, \tag{13.45}$$

因此是与 t'^2 成正比，而不是象原来預料的那样与 t' 成正比. 但是在大多数場合下，体系的本性促使实驗所能測定的不是跃迁到单个态上的几率，而是跃迁到一羣相邻状态上的累积几率；这时会发现，跃迁的累积几率是和 t' 成正比的. 以下我們就会看到这一結果.

13.8. 愛因斯坦跃迁几率

設我們考虑体系的两个非退化定态 m 和 n，能量是 ϵ_m 和 $\epsilon_n(\epsilon_m > \epsilon_n)$。按照玻尔（Bohr）頻率定則，由一个态到另一个态的跃迁將伴随着有輻射的发射或者吸收，頻率由下式决定：

$$\nu_{mn} = \frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{h}. \tag{13.46}$$

我們假定体系处在較低态 n 的时候，受到能量密度为 $\rho(\nu_{mn})$ 的輻射作用［对頻率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 間的輻射，单位体积內的輻射能是 $\rho(\nu)d\nu$］，在单位时間內它吸收輻射場的一个能量子而跃迁到較高态的几率是

$$B_{n\to m}\rho(\nu_{mn}),$$

$B_{n\to m}$ 是所謂的**愛因斯坦吸收系数**。这里我們假定了吸收几率是与輻射場能量密度成正比的。另一方面，为了进行下面的論証，我們必須假設发射几率是两部分的和，一部分和輻射密度无关，另一部分与輻射密度成正比。也就是假定处在較高态 m 的体系随着輻射能的发射而跃迁到較低态的几率是

$$A_{m\to n} + B_{m\to n}\rho(\nu_{mn}),$$

$A_{m\to n}$ 是**自发輻射的愛因斯坦系数**，$B_{m\to n}$ 是**感生輻射的愛因斯坦系数**。

現在我們考虑与温度为 T 的輻射場处于平衡的大量同种类型的体系。按照普朗克定律，輻射能密度是

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{13.47}$$

令处在状态 m 上的体系数目是 N_m，而处在状态 n 上的体系数目是 N_n。单位时間內从状态 n 跃迁到状态 m 上的体系数目为

$$N_n B_{n\to m}\rho(\nu_{mn}),$$

反向跃迁的体系数目是

$$N_m\{A_{m\to n} + B_{m\to n}\rho(\nu_{mn})\}.$$

平衡时这两种数目相等，給出

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{A_{m\to n} + B_{m\to n}\rho(\nu_{mn})}{B_{n\to m}\rho(\nu_{mn})}. \tag{13.48}$$

但是平衡时，按照統計力学公式(4.197)，N_n/N_m 为

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{-(\epsilon_n - \epsilon_m)/kT} = e^{h\nu_{mn}/kT}. \tag{13.49}$$

由(13.48)和(13.49),我們得到輻射能密度的公式如下:

$$\rho(\nu_{mn}) = \frac{A_{m\to n}}{B_{n\to m}e^{h\nu_{mn}/kT} - B_{m\to n}}. \tag{13.50}$$

为了使它与普朗克定律(13.47)一致,我們必須假定这三个爱因斯坦系数有下列关系:

$$B_{n\to m} = B_{m\to n} \tag{13.51}$$

和

$$A_{m\to n} = \frac{8\pi h\nu_{mn}^3}{c^3} B_{m\to n}, \tag{13.52}$$

也就是吸收与感生輻射的系数相等,自发輻射的系数与它們相差一因子 $8\pi h\nu_{mn}^3/c^3$.

13.9. 愛因斯坦跃迁几率的計算

按照經典电磁理論,在具有单位介电常数与磁导率的空間中,頻率 ν 的輻射能密度由下式表示:

$$\rho(\nu) = \frac{1}{4\pi}\overline{E^2(\nu)}, \tag{13.53}$$

其中 $\overline{E^2(\nu)}$ 代表与这一輻射对应的电場強度平方的平均值. 这一輻射的分布如果是各向同性的,那么

$$\frac{1}{3}\overline{E^2(\nu)} = \overline{E_x^2(\nu)} = \overline{E_y^2(\nu)} = \overline{E_z^2(\nu)}, \tag{13.54}$$

$\overline{E_x(\nu)}$ 表示电場在 x 方向的分量,等等. 电場隨时間变化如下:

$$E_x(\nu) = 2E_x^0(\nu)\cos 2\pi\nu t = E_x^0(\nu)(e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t}), \tag{13.55}$$

复指数形式对計算是特别方便的. 因为 $\cos^2 2\pi\nu t$ 的平均值是 1/2, 我們看到,

$$\rho(\nu) = \frac{1}{4\pi}\overline{E^2(\nu)} = \frac{3}{4\pi}\overline{E_x^2(\nu)} = \frac{6}{4\pi}E_x^{0^2}(\nu). \tag{13.56}$$

現在让我們考虑一个无微扰体系的两个定态 m 与 n,以波函数 Ψ_m^0 和 Ψ_n^0 表示,而且 $\epsilon_m > \epsilon_n$. 让我們假定时間 $t = 0$ 时体系处在 n 态,同时受到一系列頻率在 ν_{mn} 附近的輻射的微扰影响,对每一頻率电場強度均由(13.55)表示. 应用 §13.7 的方法,我們把跃迁到 m 态的几率算作这一微扰的結果. 現在从属于电磁波的电場不仅隨时間变化,也隨空間变化,严格地講,$E_x^0(\nu)$ 也是 x 的函数. 然而甚至在 10000°K,所要考虑的波长仍然要百倍于原子与分子的大小,对这样一些波长,$E_x^0(\nu)$ 的空間变化是完全可以忽略的. 在原子体系的附近,我們可以認为电場仅是时間的函数. 于是在一

与 x 軸平行的电場 E_x 中，带电粒子的体系的微扰能量是

$$H' = E_x \sum_j e_j x_j, \tag{13.57}$$

其中 e_j 代表电荷，x_j 是体系中第 j 个粒子的坐标．表示式 $\sum_j e_j x_j$（对体系中所有粒子求和）是体系的电偶极矩沿 x 軸的分量，以符号 μ_x 表示．

設我們先来考虑微扰是由一个頻率 ν 引起的情形．在(13.39)的右边代入 $a_m(0)=0$ 和 $a_n(0)=1$，这一方程就变成

$$\dot{a}_m(t) = -\frac{2\pi i}{h}\int \Psi_m^{0*} H' \Psi_n^0 d\tau =$$

$$= -\frac{2\pi i}{h}\int \psi_m^{0*} e^{\frac{2\pi i}{h}\epsilon_m t} E_x^0(\nu)(e^{2\pi i\nu t}+e^{-2\pi i\nu t}) \sum_j e_j x_j \psi_n^0 e^{-\frac{2\pi i}{h}\epsilon_n t} d\tau.$$

如果我們引进符号 $\mu_{x_{mn}}$ 代表下列积分：

$$\mu_{x_{mn}} = \int \psi_m^{0*} \sum_j e_j x_j \psi_n^0 d\tau = \int \psi_m^0 \mu_x \psi_n^0 d\tau, \tag{13.58}$$

就得到方程

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{2\pi i}{h}\mu_{x_{mn}} E_x^0(\nu)\left\{e^{\frac{2\pi i}{h}(\epsilon_m-\epsilon_n+h\nu)t} + e^{\frac{2\pi i}{h}(\epsilon_m-\epsilon_n-h\nu)t}\right\},$$

积分以后，

$$a_m(t) = \mu_{x_{mn}} E_x^0(\nu)\left\{\frac{1-e^{\frac{2\pi i}{h}(\epsilon_m-\epsilon_n+h\nu)t}}{\epsilon_m-\epsilon_n+h\nu} + \frac{1-e^{\frac{2\pi i}{h}(\epsilon_m-\epsilon_n-h\nu)t}}{\epsilon_m-\epsilon_n-h\nu}\right\}. \tag{13.59}$$

(13.59)右边的两項中，只有一項是重要的，而且这一項也只是在頻率 ν 与 $\nu_{mn}=|(\epsilon_m-\epsilon_n)/h|$ 相接近时才重要．每一分式中分子的絕对大小只能在 0—2 中变化，而且，既然只有一个頻率，$\mu_{x_{mn}}E_x^0(\nu)$ 也是很小的，除非分母也很小，也就是 $h\nu \sim \epsilon_m-\epsilon_n$，式子的値就很小．換句話說，所謂共振分母 $\epsilon_m-\epsilon_n-h\nu$ 的存在使微扰的影响（体系由 n 态跃迁到 m 态）只在光的頻率接近玻尔頻率定則所給的頻率时才是大的．在吸收的情形中，第二項是重要的；对感生輻射（$\epsilon_m-\epsilon_n$ 是負的）第一項起相似作用．

現在我們研究吸收的情况，那么可以忽略(13.59)的第一項，在稍微重新排列以后，我們得到 $a_m^*(t)a_m(t)$ 的表示式为

$$a_m^*(t)a_m(t) = 4(\mu_{x_{mn}})^2 E_x^{0^2}(\nu)\frac{\sin^2\left\{\frac{\pi}{h}(\epsilon_m-\epsilon_n-h\nu)t\right\}}{(\epsilon_m-\epsilon_n-h\nu)^2}$$

(如果 $\mu_{x_{mn}}$ 是复数，在方程中就用它的絕对值平方)．这表示式仅考虑了微扰場的頻率为单一的情形．在实用上往往是要考虑一系列的頻率，进行这类处理时我們看到，不同頻率的效应是可以迭加的，所以只要把上述表示式对有关的頻率区間积分就可以了．被积函数似乎只在 ν_{mn} 附近的区域有重要貢献，所以可以合理地以常数 $E_x^0(\nu_{mn})$ 代替 $E_x^0(\nu)$ 而得到

$$a_m^*(t)a_m(t) = 4(\mu_{x_{mn}})^2 E_x^{0^2}(\nu_{mn}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\left\{\frac{\pi}{h}(\epsilon_m - \epsilon_n - h\nu)t\right\}}{(\epsilon_m - \epsilon_n - h\nu)^2} d\nu.$$

由于 $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} \cdot dx = \pi$，最終得到

$$a_m^*(t)a_m(t) = \frac{4\pi^2}{h^2}(\mu_{x_{mn}})^2 E_x^{0^2}(\nu_{mn})t. \tag{13.60}$$

可以看到，由于对 ν 区間积分的結果，在时間 t 跃迁到 m 态的几率与 t 成正比，这就是通常定义的跃迁几率．現在我們利用(13.56)引进能密度 $\rho(\nu_{mn})$，得到单位时間內受 x 方向上偏振輻射的影响由 n 态向 m 态跃迁的几率

$$\frac{8\pi^3}{3h^2}(\mu_{x_{mn}})^2\rho(\nu_{mn}).$$

对 y 和 z 的表示式是相似的．这样我們就得到吸收的爱因斯坦系数为

$$B_{n\to m} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\{(\mu_{x_{mn}})^2 + (\mu_{y_{mn}})^2 + (\mu_{z_{mn}})^2\}. \tag{13.61}$$

用 $a_n(0) = 0$，$a_m(0) = 1$ 进行完全类似的处理，得到感生輻射的爱因斯坦系数为

$$B_{m\to n} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\{(\mu_{x_{mn}})^2 + (\mu_{y_{mn}})^2 + (\mu_{z_{mn}})^2\}, \tag{13.62}$$

这恰恰是(13.51)所要求的．但是現在的推导还沒有用到平衡条件，这些条件是在§13.8中进行計算的基础．因而关系式(13.51)具有普遍性，甚至在沒有热力学平衡的情形中也成立．由于这一結果，我們有理由来設想关于自发輻射的(13.52)式也是具有普遍性的．这样就得到自发輻射的爱因斯坦系数是

$$A_{m\to n} = \frac{64\pi^4\nu_{mn}^3}{3hc^3}\{(\mu_{x_{mn}})^2 + (\mu_{y_{mn}})^2 + (\mu_{z_{mn}})^2\}. \tag{13.63}$$

根据以上的考虑得知，要作光譜綫強度的波动力学計算和确定选择定則，首先就需要考虑(13.58)中定义的电矩积分．在下一节中将要就具体問題进行討論．

13.10. 諧振子的选择定則和强度

电荷为 e 和質量为 m 的粒子沿 x 軸（在原点处有电荷 $-e$）进行諧振运动时，电偶极矩沿 x 軸的分量是 ex，沿 y 及 z 軸的分量是零．唯一不等于零的偶极矩积分是 $\mu_{x_{mn}} = ex_{mn}$，其中

$$x_{mn} = \int \psi_m^{0*} x \psi_n^0 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* x \psi_n dx,$$

ψ_m 和 ψ_n 是(2.27)式給出的諧振子的振幅函数．实际上我們有

$$x_{mn} = \frac{1}{[\alpha\pi 2^{n+m} m!\, n!]^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} H_m H_n e^{-\xi^2} \xi d\xi.$$

进行积分就会发現，除非 m 与 n 相差 1，积分的数值是零．事实上只有非零値

$$\left.\begin{aligned} x_{n+1,n} &= \sqrt{\frac{n+1}{2\alpha}}, \\ x_{n-1,n} &= \sqrt{\frac{n}{2\alpha}}, \end{aligned}\right\} \qquad \alpha = \frac{4\pi^2 m\nu_0}{h}. \tag{13.64}$$

因此，由于我們的微扰理論的限制，体系只能从一个定态跃迁到两个与它相毗邻的态，伴随这一跃迁体系发射或吸收輻射．也就是說，諧振子的选择定則是 $\Delta n = \pm 1$，而且发射或吸收的光頻率 ν_0 也是唯一确定的．自然我們所以得到这样的結果是由于在上节的微扰計算中，有較高次的項被我們略去；虽然它們和保留下来的項相比是很小的，但毕竟不能說它們是等于零．所以，严格地講，仍然可能有上述选择定則中未表示的跃迁发生，但这些“禁戒跃迁”比容許的跃迁几率要小得多．对一般的目的来說，我們可以忽略这些选择定則以外的跃迁．

結合(13.64)和(13.61)，(13.62)其中的一个，我們得到吸收和感生輻射的爱因斯坦系数如下：

$$B_{n-1\to n} = B_{n\to n-1} = \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2} \frac{n}{2\alpha}. \tag{13.65}$$

自发輻射的爱因斯坦系数(13.63)是

$$A_{n\to n-1} = \frac{64\pi^4 \nu_0^3 e^2}{3hc^3} \frac{n}{2\alpha}. \tag{13.66}$$

13.11. 面諧波函数的选择定則和强度

在第二章的 §2.8 中，我們指出过，按照势能函数 $V(r)$ 相互作用的双粒子体系有

下列形式的波函数：

$$R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi),$$

其中 θ, φ 的函数 $\Theta_{lm}(\theta)$, $\Phi_m(\varphi)$ 是所謂的面諧函数，与 $V(r)$ 无关．所以我們可以立刻討論所有这类体系关于 l 和 m 的选择定則和強度．

电偶极矩沿 x, y, z 軸的分量是

$$\mu_x = \mu(r)\sin\theta\cos\varphi,$$
$$\mu_y = \mu(r)\sin\theta\sin\varphi,$$
$$\mu_z = \mu(r)\cos\theta,$$

其中 $\mu(r)$ 只是 r 的函数，对荷电各为 $+e$ 和 $-e$ 相距为 r 的两个粒子，它等于 er．每一个偶极矩积分，例如

$$\mu_{x_{nlmn'l'm'}} = \iiint R^*_{nl}(r)\Theta^*_{lm}(\theta)\Phi^*_m(\varphi)\mu(r)\sin\theta\cos\varphi\times$$
$$\times R_{n'l'}(r)\Theta_{l'm'}(\theta)\Phi_{m'}(\varphi)r^2\sin\theta d\varphi d\theta dr$$

可以写成三个因子的乘积如下，第一个因子是 r 变数的积分，第二个是 θ 变数的积分，第三个是 φ 变数的积分：

$$\left.\begin{aligned}\mu_{x_{nlmn'l'm'}} &= \mu_{nln'l'}f_{x_{lml'm'}}g_{x_{mm'}},\\ \mu_{y_{nlmn'l'm'}} &= \mu_{nln'l'}f_{y_{lml'm'}}g_{y_{mm'}},\\ \mu_{z_{nlmn'l'm'}} &= \mu_{nln'l'}f_{z_{lml'm'}}g_{z_{mm'}},\end{aligned}\right\}\tag{13.67}$$

其中

$$\mu_{nln'l'} = \int_0^\infty R^*_{nl}(r)\mu(r)R_{n'l'}(r)r^2dr,\tag{13.68}$$

$$\left.\begin{aligned}f_{x_{lml'm'}}\\ f_{y_{lml'm'}}\\ f_{z_{lml'm'}}\end{aligned}\right\} = \int_0^\pi \Theta_{lm}(\theta)\left\{\begin{aligned}\sin\theta\\ \sin\theta\\ \cos\theta\end{aligned}\right\}\Theta_{l'm'}(\theta)\sin\theta d\theta\tag{13.69}$$

和

$$\left.\begin{aligned}g_{x_{mm'}}\\ g_{y_{mm'}}\\ g_{z_{mm'}}\end{aligned}\right\} = \int_0^{2\pi} \Phi^*_m(\varphi)\left\{\begin{aligned}\cos\ \varphi\\ \sin\ \varphi\\ 1\end{aligned}\right\}\Phi_{m'}(\varphi)d\varphi,\tag{13.70}$$

(13.69)說明 $f_{x_{lml'm'}}$ 必須等于 $f_{y_{lml'm'}}$．

让我們首先討論对应于偶极矩 μ_z 沿 z 軸偏振的偏振光．由于 $\Phi(\varphi)$ 的正交归一性，我們看到：

$$g_{z_{mm'}} = 0 \qquad m' \neq m$$

和

$$g_{z_{mm}} = 1.$$

利用球諧性质，很容易証明，除非 l' 等于 $l+1$ 或 $l-1$，$f_{zlml'm'}$ 等于零．对 x 和 y 的积分进行类似处理，結果指出，沿这些軸的偏振光只在 m 改变 $+1$ 或 -1 和 l 改变 $+1$ 或 -1 时发射．这样我們就得到选择定則：$\Delta m=0,\pm 1$ 和 $\Delta l=\pm 1$．f 与 g 两个因子的乘积有下列数值：

$$\left.\begin{aligned}(fg)_{x_{l,|m|,l-1,|m|-1}}&=i(fg)_y=\frac{1}{2}\left\{\frac{(l+|m|)(l+|m|-1)}{(2l+1)(2l-1)}\right\}^{1/2},\\(fg)_{x_{l,|m|-1,l-1,|m|}}&=i(fg)_y=\frac{1}{2}\left\{\frac{(l-|m|)(l-|m|+1)}{(2l+1)(2l-1)}\right\}^{1/2},\\(fg)_{z_{l,|m|,l-1,|m|}}&=\left\{\frac{(l+|m|)(l-|m|)}{(2l+1)(2l-1)}\right\}^{1/2}.\end{aligned}\right\}\tag{13.71}$$

对 l 到 $(l+1)$ 的跃迁有类似的表示式，等等．

13.12. 双原子分子的选择定則和强度

基于第二章§2.15的近似波函数，可以給出双原子分子的輻射吸收和发射的簡单計算方法．对于有两个核及多个电子組成的复杂体系，电偶极矩 $\mu(r)$ 可以展成 $r-r_0$ 的冪級数．r_0 是平衡时的核間距离，

$$\mu(r)=\mu_0+\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}(r-r_0)+\cdots,\tag{13.72}$$

其中 $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$ 是常数．永久偶极矩 μ_0 是在极性分子的介电常数理論中常用到的一个量；它的数值可以由很多物質的介电常数的測量得到．

在(13.68)中引进这一展开式，作为第一級近似我們用諧振子的波函数，就发現 n 可以改变零或者是 ± 1．在前一种情形，輻射的发射和吸收是由于常数項 μ_0，而后一种情形却是由于 $e(r-r_0)$ 这一項，这时积分(13.58)就与諧振子相似．积分結果为

$$\mu_{nn}=\mu_0,\tag{13.73}$$

$$\left.\begin{aligned}\mu_{n,n-1}&=\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}\sqrt{\frac{n}{2\alpha}},\\\alpha&=\frac{4\pi^2\nu_0\mu}{h},\end{aligned}\right\}\tag{13.74}$$

其中

μ 是分子的約化質量．对 l 与 m 的选择定則和强度因子已經在上一节中給出了．这些选择定則已被实驗証实．但是实驗上也观察到 $\Delta n=2,3,\cdots$ 的振动-轉动带；这

是由于势能函数并非严格地与两核間的距离成正比所引起的.

以上的討論中,我們都假定了分子的电子态不因跃迁而变化. 在有电子态的变化时,关于 n 的选择定則和强度就不同了. 按照弗兰克-康顿 (Frank-Condon) 原理,这主要由两个电子态的势能函数的性質决定. 如我們在 § 2.12 中所看到的,分子中的电子运动与核运动間稍微有些相互作用,并且在电子跃迁的过程中,核間距离和核的运动并不改变很多. 让我們考虑两个电子态 A 和 B,由图 13.3 中的势能曲綫表示,其中也表示了振动能級. 如果分子处在較高态的最低振动能級 $n'=0$,对 r 的几率分布函数只在 $r\sim r_{e_A}$ 时是大的. 我們可以預料,由于核只有很小的动能,到 B 态的跃迁使分子留在势能曲綫的 P_1 点附近, 这一条件和較低态的能級 $n''=7$ 或 8 对应.

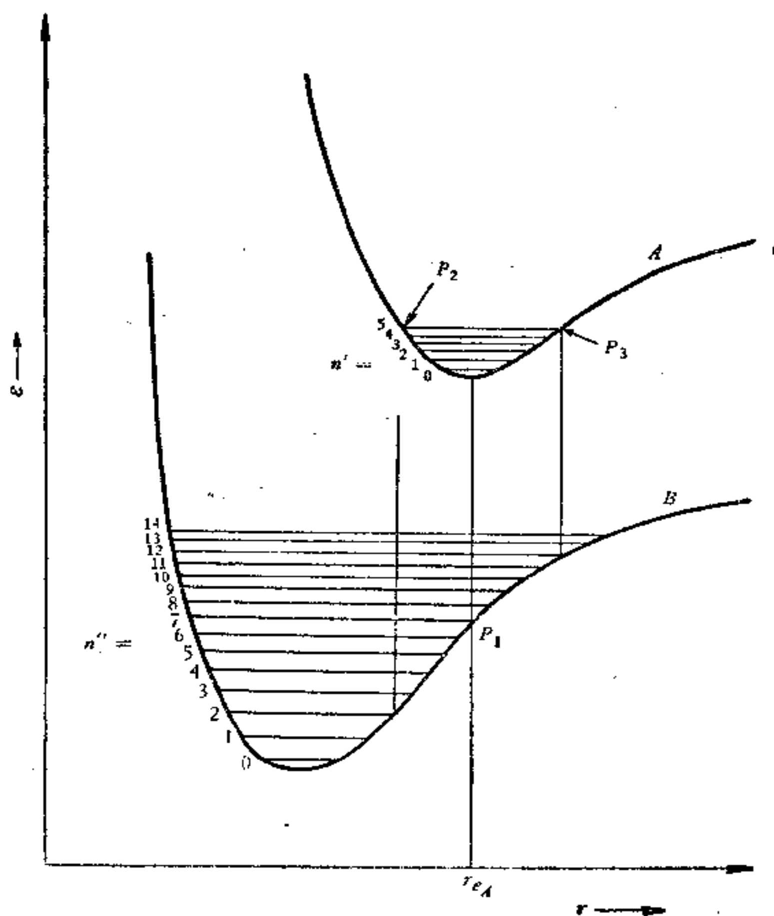


图 13.3.

这一简单論点已被量子力学理論所証实．让我們把較高态的波函数写成 $\psi_{\sigma'}\psi_{n'}$．其中 $\psi_{n'}$ 代表波函数的核振动部分，由量子数 n' 描写，$\psi_{\sigma'}$ 代表波函数的其余部分（电子和核轉动的），符号 σ' 代表所有其他的量子数． 类似地，較低电子态的波函数是 $\psi_{\sigma''}\psi_{n''}$． 电偶极积分 $\mu_{x_{\sigma'n'\sigma''n''}}$，$\mu_{y_{\sigma'n'\sigma''n''}}$ 和 $\tilde{\mu}_{z_{\sigma'n'\sigma''n''}}$ 有下列形式：

$$\mu_{x_{\sigma'n'\sigma''n''}} = \int \psi_{\sigma'}^{*}\psi_{n'}^{*}\mu_x\psi_{\sigma''}\psi_{n''}d\tau. \tag{13.75}$$

我們假定在这一情形中，当电子态有变化时，偶极矩函数 μ 只是随核間距 r 緩慢地变化，r 实质上由电子坐标决定．忽略 μ 对 r 的依賴关系，我們可以对除 r 以外的所有坐标积分，这就有

$$\mu_{x_{\sigma'n'\sigma''n''}} = \mu_{x_{\sigma'\sigma''}}\int \psi_{n'}^{*}\psi_{n''}r^2dr. \tag{13.76}$$

决定各种 $n'n''$ 跃迁的相对強度的 r 积分有正交积分的形式． 如果两个势能函数 V_A 与 V_B 除了附加常数外是相同的，对 $n' \neq n''$ 积分将变为零，对 n 的选择定則是 $\Delta n = 0$．在图 13.3 代表的情形中，$n' = 0$ 的波函数 $\psi_{n'}$ 仅在 $r = r_{e_A}$ 的附近是大的．$n'' = 7$ 或 8 的波函数 $\psi_{n''}$ 也在这一区域有极大值，所以 $n' = 0 \rightarrow n'' = 7$ 或 8 的跃迁是強的．对較小或較大的 n'' 值跃迁的強度将減弱．对 n'' 的較小数值，波函数 $\psi_{n''}$ 指出在 r_{e_A} 附近的区域以指数形式迅速地減少（与核的經典运动不伸展到这一区域的事实对应）；而对于大的 n'' 值，$\psi_{n''}$ 在正和負的数值間迅速振动，使具有 $n' = 0$ 的正函数 $\psi_{n'}$ 的积分变小（$\psi_{n''}$ 在正負值間的振动和經典运动中原子核有比較高的运动速度相对应）．

类似地，由 $n' = 5$ 能級开始的跃迁，它的波函数在 P_2 和 P_3 点附近有极大值，主要将发生在能級 $n'' = 2$ 或 3 和 $n'' = 11$ 或 12 上．

可以准确进行基本量子力学計算的一个例子是氫和类氫原子，它們的无扰动波函数如 §2.8 所示可以准确地确定．由于波函数的特性，沒有关于主量子数 n 的选择定則，任何跃迁 Δn 都是容許的． 因此情形和上面的处理有些不同． 但是我們不再継續討論这个問題，因为它只是对氫原子和其他高度离子化的原子才用得到，因此只在极高温时才重要；主要是天体物理学家对这感兴趣．

13.13. 双原子分子的偶极矩和有效电荷

如前一节所示，計算双原子分子的性質时有两个重要的基本数量：永久偶极矩 μ_0 和偶极矩的变化速度 $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$． μ_0 由分子的介电常数确定，因此很容易测定． 常数 $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$ 有电子电荷的量綱，有时叫作**有效电荷** ϵ，它是較难测定的，一般是由

$\Delta n = 1$ 的吸收強度計算. 要計算双原子分子的发射率，最好有 $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$ 和其他容易測定的量之間的某些关系. 这关系只能是經驗的，因为我們沒有一般的双原子分子的准确理論. 阿罗尹斯脫(Aroeste)[1] 最近得到四种分子 HCl, HBr, NO, CO 的 ϵ 和 E/r_0^2 間的关系，E 是分子离解为原子所需的能量. 他的关系式用电子电荷 e 为单位，有效电荷是

$$\epsilon \cong 0.072 \frac{E}{r_0^2}(e), \tag{13.77}$$

其中 E 是以电子伏表示的离解能，r_0 是以埃表示的平衡核間距离. 但这一关系式不能无限制地使用：首先，它不能对同核双原子分子应用，因为根据分子的对称性质，它們的 ϵ 显然是等于零. 其次，最近关于分子如 ICl 的工作指出，似乎 (13.77) 并不适用. 再次，对离子鍵的双原子分子如 LiF，我們可以認为正离子与負离子都有单位电荷，那么 $\epsilon = 1e$. 本生 (Benson) 和霍夫 (Hoff)[2] 在詳細計算后給出 LiF 的 ϵ 值是 $1.08e$. 所以我們虽然能够講述关于双原子分子的有效电荷的一些知識，眞正能实用的計算方法还有待于进一步的研究.

13.14. 双原子气体的累积吸收的計算

現在我們准备来計算双原子分子的质量吸收系数. 我們不考虑純轉动跃迁，因为它給出的波长在远紅外区，这对于有显著的輻射传热的温度范围內并不重要. 我們只考虑振动-轉动跃迁. 第一步是計算对所有可能的量子数 m 加和的总的跃迁几率，因为能級与这一量子数是无关的. 最容易作的一个是(13.71)的 $(fg)_{z_{l,|m|,l-1,|m|}}$. 現在較低态的最大 $|m|$ 被限制为 $l-1$，遍历 m 的加和只能伸展到这一数值：

$$\begin{aligned}\sum_m (fg)^2_{z_{l,|m|,l-1,|m|}} &= \sum_{m=-l+1}^{m=l-1} \frac{(l+|m|)(l-|m|)}{(2l+1)(2l-1)} = \\ &= \frac{1}{(2l+1)(2l-1)} \sum_{m=-l+1}^{m=l-1} \{l^2 - m^2\} = \\ &= \frac{1}{(2l+1)(2l-1)}\Big[l^2(2l-1) - \\ &\quad - \frac{1}{3}(l-1)(l)(2l-1)\Big] = \frac{l}{3}.\end{aligned}$$

---

1) H. Aroeste, *J. Chem. Physics*, **22** (1954), 1273.
2) Benson and Hoff, *J. Chem. Physics*, **22** (1954), 469.

$(fg)_x$ 遍历 m 的加和可以分成四部分，两部分对 $\Delta m = +1$，另两部分对 $\Delta m = -1$：

$$\sum_m (fg)_x^2 = \sum_{m=1}^{m=l-1} (fg)^2_{x_{l,|m|-1,l-1,|m|}} + \sum_{m=-l}^{m=-1} (fg)^2_{x_{l,|m|,l-1,|m|-1}} +$$

$$+ \sum_{m=1}^{m=l} (fg)^2_{x_{l,|m|,l-1,|m|-1}} + \sum_{m=-l+1}^{m=-1} (fg)^2_{x_{l,|m|-1,l-1,|m|}} =$$

$$= 2\sum_{m=1}^{m=l-1} \frac{1}{4} \frac{(l-|m|)(l-|m|+1)}{(2l+1)(2l-1)} +$$

$$+ 2\sum_{m=1}^{m=l} \frac{1}{4} \frac{(l+|m|)(l+|m|-1)}{(2l+1)(2l-1)} = \frac{l}{3}.$$

$(fg)_y^2$ 遍历 m 的加和值与 $(fg)_z^2$ 相等．这正是我們預期的結果：在 x, y, z 三个偏振方向上，总跃迁几率相等．所有方向的总和是 $3 \times \frac{l}{3} = l$．如果我們用 j 表示双原子分子的轉动量子数，总跃迁几率就是 j．从現在起，我們把具有相同的 n 和 j 但不同 m 的状态羣看作单位权重的单个状态．

上述結果与(13.74)所給的 $\mu_{n,n-1}$ 結合时，可按(13.61)給出爱因斯坦的吸收系数，

$$B_{n-1,j-1\to n,j} = \frac{8\pi^3}{3h^2}\epsilon^2 n \frac{h}{8\pi^2\nu_0\mu} j = \frac{\pi\epsilon^2}{3h\nu_0}\frac{n}{\mu} j. \tag{13.78}$$

若 N 是单位体积內的分子总数，把所有可能的 m 态算作一个单态，单位体积內处在状态 $n-1$ 和 $j-1$ 上的分子平均数由(4.197)給出，

$$N_{n-1,j-1} = Ne^{-\epsilon_{n-1,j-1}/kT}/j(T),$$

其中 $j(T)$ 是振动和轉动的配分函数．同样地，单位体积內处在状态 n 和 j 上的分子数是

$$N_{n,j} = Ne^{-\epsilon_{n,j}/kT}/j(T).$$

于是在一能量密度为 $\rho(\nu)$ 的輻射場中，由于吸收和感生輻射从 $n-1\to n$, $j-1\to j$ 的跃迁淨数是

$$N\frac{\pi\epsilon^2}{3h\nu_0}\frac{n}{\mu}\frac{j}{j(T)}\{1-e^{-(\epsilon_{n,j}-\epsilon_{n-1,j-1})/kT}\}e^{-\epsilon_{n-1,j-1}/kT}\rho(\nu^{n-1\to n}_{j-1\to j}). \tag{13.79}$$

由玻尔的頻率定則，有

$$\epsilon_{n,j} - \epsilon_{n-1,j-1} = h\nu^{n-1\to n}_{j-1\to j} = hc\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}. \tag{13.80}$$

每单位体积吸收的能量是 $h\nu^{n-1\to n}_{j-1\to j}$ 倍于(13.79)表示的量．$\rho(\nu^{n-1\to n}_{j-1\to j})$ 乘上 c 就給出強度 $I_{\nu^{n-1\to n}_{j-1\to j}}$．因此通过单位长度被吸收的能量是

$$N\frac{\pi e^2 n}{3\mu c j(T)}\left(\frac{\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}}{\omega_0}\right) j \left\{1 - e^{-hc\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}/kT}\right\} e^{-\epsilon_{n-1,j-1}/kT} I_{\nu^{n-1\to n}_{j-1\to j}},$$

其中 $\omega_0 = \nu_0/c$，即分子的基频振动波数． 将这与能量吸收的表示式 $\rho k_\nu I_\nu$ 比較，就得到

$$\rho k_\nu \sim S^{n-1\to n}_{j-1\to j} = N\frac{\pi e^2 n}{3\mu c j(T)}\left(\frac{\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}}{\omega_0}\right) j \left\{1 - e^{-hc\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}/kT}\right\} e^{-\epsilon_{n-1,j-1}/kT}, \tag{13.81}$$

我們不能使 ρk_ν 等于(13.81)右边的表示式，因为我們还沒有引入由于各种效应引起的譜綫变寬产生的寬度．(13.81)是綫 $n-1\to n$, $j-1\to j$ 的总累积吸收．通常，为了方便，我們引进一个人为的与禁戒跃迁 $n=0\to n=1$, $j=0\to j=0$ 对应的波数 ω^*，也就是

$$hc\omega^* = \epsilon_{1,0} - \epsilon_{0,0}, \tag{13.82}$$

ω^* 就是第五章(5.98)式中的同一数量．对于目前近似地有 $\omega^* = \omega_0$，我們能够写

$$S^{n-1\to n}_{j-1\to j} = N\frac{\pi e^2 n}{3\mu c j(T)}\left(\frac{\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}}{\omega^*}\right) j \left\{1 - e^{-hc\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}/kT}\right\} e^{-\epsilon_{n-1,j-1}/kT}. \tag{13.83}$$

对 $n-1\to n$, $j\to j-1$ 的跃迁作完全类似的計算，得到单位长度的累积吸收，

$$S^{n-1\to n}_{j-1\to j} = N\frac{\pi e^2 n}{3\mu c j(T)}\left(\frac{\omega^{n-1\to n}_{j\to j-1}}{\omega^*}\right) j \left\{1 - e^{-hc\omega^{n-1\to n}_{j\to j-1}/kT}\right\} e^{-\epsilon_{n-1,j}/kT}. \tag{13.84}$$

(13.83)和(13.84)給出两种轉动-振动带的累积吸收，对几千度(°K)时原子和分子的輻射吸收以及双原子分子发射率的計算，(13.84)是很适用的．

现在我們能够用以上的理論推出基尔霍夫定律(13.5)．按照(13.63)和以前的計算，单位时間内由 $n\to n-1$, $j\to j-1$ 的自发跃迁的数目是

$$\frac{64\pi^4(\nu^{n-1\to n}_{j-1\to j})^3}{3hc^3} e^2 n \frac{h}{8\pi^2\nu_0\mu} j = \frac{8\pi^2(\nu^{n-1\to n}_{j-1\to j})^3}{3c^3\nu_0\mu} e^2 n j.$$

状态 n 和 j (包括不同 m 的量子态)的数目等于

$$\frac{N}{j(T)} e^{-\epsilon_{n,j}/kT}.$$

因此单位时間内单位体积发射的能量是

$$N\frac{\pi e^2 n h}{3\mu c j(T)} (\nu^{n-1\to n}_{j-1\to j})^3 \left(\frac{\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}}{\omega_0}\right) j \frac{8\pi e^{-\epsilon_{n,j}/kT}}{c^2}. \tag{13.85}$$

以(13.81)除(13.83)，我們看到我們所得到的正是这一具体跃迁的基尔霍夫定律．

13.15. 双原子气体的质量吸收系数

在推导前一节中关于累积吸收的表示式时，我們假定了分子的振动可用簡諧振动代替，并且它和分子的轉动相互无关。如我們在第二章与第五章中曾經看到的，实在的双原子分子仅近似簡諧振子，更精确的核間势如莫尔斯势将引入非諧性和分子自由度間的相互作用，奥本海默[1]，克劳福（Crawford）和狄斯摩（Dinsmore）[2] 曾經在跃迁几率的計算中引进这一类校正，結果指出，我們在这里作的近似計算基本上是正确的，只要我們在計算能量 ϵ 和跃迁頻率时用包括非諧性和相互作用的精确公式。实际上唯一須要修正的地点是 $\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}$ 和 $\omega^{n-1\to n}_{j\to j-1}$ 的計算。根据第五章的(5.98)，我們有

$$\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}=\omega^*-2(n-1)x^*\omega^*+2jB_0-4j^3D_0-j(2n+j-1)\alpha_e.$$

如果我們保留到 B_0 項，就有

$$\omega^{n-1\to n}_{j-1\to j}=\omega^*-2(n-1)x^*\omega^*+2jB_0. \tag{13.86}$$

同样有

$$\omega^{n-1\to n}_{j\to j-1}=\omega^*-2(n-1)x^*\omega^*-2jB_0. \tag{13.87}$$

我們看到，在这里引入非諧性参数 x^* 的目的是避免从属于同一 j 值但不同 n 值的頻率的譜綫的重合。因此不同 n 值的吸收綫实际上是分开的，这一个对質量吸收系数的影响与吸收譜綫加寬一样重要，必須加以計算。对所有其他的量，非諧性并不重要。

轉动-振动自由度的近似配分函数是

$$j(T)\cong\frac{T}{\Theta_r}\frac{1}{1-e^{-\Theta_v/T}} \tag{13.88}$$

其中 Θ_r 和 Θ_v 是(5.100)定义的轉动和振动的特性温度。近似的能量表示式是

$$\left.\begin{aligned}\epsilon_{n-1,j-1}/kT&\cong(n-1)\frac{\Theta_v}{T}+(j-1)j\frac{\Theta_r}{T},\\ \epsilon_{n-1,j}/kT&\cong(n-1)\frac{\Theta_v}{T}+j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}.\end{aligned}\right\} \tag{13.89}$$

更进一步，N/ρ 等于 $1/m$，ρ 是气体的密度，m 是分子的質量。如果 m_1 和 m_2 各为双原子分子中两个原子的質量，則約化質量是 $m_1m_2/(m_1+m_2)$ 或 m_1m_2/m。利用这些

---

1) J. R. Oppenheimer, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** (1926), 327.

2) B. L. Crawford and H. L. Dinsmore, *J. Chem. Phys.*, **18** (1950), 983, 1682.

表示式，并作某些明显的簡化后，我們可以重写(13.83)和(13.84)的累积吸收如下：

波数为 $\omega^*[1-2(n-1)x^*+2(\Theta_r/\Theta_v)j]$ 时，

$$\frac{1}{\rho}S_{j-1\to j}^{n-1\to n}=\frac{\pi\epsilon^2 n}{3cm_1m_2}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)(1-e^{-\Theta_v/T})^2\left[1-2(n-1)x^*+\right.$$

$$\left.+2\frac{\Theta_r}{\Theta_v}j\right]je^{-(n-1)\frac{\Theta_v}{T}-j(j-1)\frac{\Theta_r}{T}};\tag{13.90}$$

波数为 $\omega^*[1-2(n-1)x^*-2(\Theta_r/\Theta_v)j]$ 时，

$$\frac{1}{\rho}S_{j\to j-1}^{n-1\to n}=\frac{\pi\epsilon^2 n}{3cm_1m_2}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)(1-e^{-\Theta_v/T})^2\left[1-2(n-1)-\right.$$

$$\left.-2\frac{\Theta_r}{\Theta_v}j\right]je^{-(n-1)\frac{\Theta_v}{T}-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}}.\tag{13.91}$$

光譜綫的变寬是由于碰撞与分子不規則热运动产生的微扰影响．在高温和低密度时，它主要是多普勒 (Doppler) 效应，即由于分子热运动引起振动频率的位移．但在几千度 (°K) 和中等密度时，多普勒效应完全被碰撞加寬的效应掩蔽了，这里我們可以認为只有碰撞加寬．如果 b 是所謂以波数(厘米$^{-1}$)表示的光譜綫半寬度，而 S 是波数为 ω_0 的光譜綫的累积吸收，当 k_ω 是与波数范围 ω 到 $\omega+d\omega$ 对应的质量吸收系数时，ρk_ω 为

$$\rho k_\omega=\left(\frac{b}{\pi}\right)\frac{S}{(\omega-\omega_0)^2+b^2}.\tag{13.92}$$

将这对波数积分，又得到累积吸收 S.

我們还沒有很好的理論来确定 b；实用中常对所有光譜綫用同一的 b 值．这意味着每条由(13.90)和(13.91)給出累积吸收的綫对质量吸收系数的貢献都是由 (13.92) 表示．所以每单位波数間隔对应的总的质量吸收系数是

$$k_\omega=\frac{b}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\left\{\frac{S_{j-1\to j}^{n-1\to n}/\rho}{(\omega-\omega_{j-1\to j}^{n-1\to n})^2+b^2}+\frac{S_{j\to j-1}^{n-1\to n}/\rho}{(\omega-\omega_{j\to j-1}^{n-1\to n})^2+b^2}\right\}.\tag{13.93}$$

方程系(13.86)，(13.87)，(13.90)，(13.91)和(13.93)是双原子气体的质量吸收系数的最終表示式．在数学上，由基本分子数据計算质量吸收系数是很复杂的，需要进一步的簡化．甚至现在的計算也只是近似的，因为我們沒有考虑所謂的“泛音”，也就是属于 $\Delta n=2,3,\cdots$ 的跃迁．这些跃迁与振动自由度的非諧性有关．自然我們可以預期这些泛音的跃迁几率是小的．实际上由罗申塞尔 (Rosenthal)[1] 的粗略近似給

1) J. E. Rosenthal, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **21** (1935), 281.

出第一泛音的有效电荷 ϵ_0 与基音的 ϵ 的比率是

$$(\epsilon_0/\epsilon)^2 \cong \frac{x_e(1-5x_e)}{(1-3x_e)^2}, \tag{13.94}$$

其中 x_e 是第二章(2.135)中的非諧性参数. 因为 x_e 很小,泛音的跃迁几率也就很小. 但是泛音給出的波长短于基音,并且給出基音不吸收的波长区中的吸收. 在高温时輻射能集中在短波长,这时泛音的效应就显得重要了.

13.16. 双原子气体的发射率計算

当气体的压力很高时,如火箭燃烧室和很多其他工程問題中所遇到的,吸收系数的計算可以更加簡化. 这时分子間的碰撞頻率是这样地高,而半寬度 b 又是这样地大,使得轉动-振动譜带中的譜綫完全相互重迭而整个譜带变成暗的. 于是 k_ν 的分布取图 13.4 的形状,图中也表示了每条綫的累积吸收值. 在这种情况下,可以对整个譜带用一个平均常数 $\bar{k}_\nu$ 作一級近似,并且沒有譜带以外的吸收. 这是潘納(Penner)[1]建議并发展的方法.

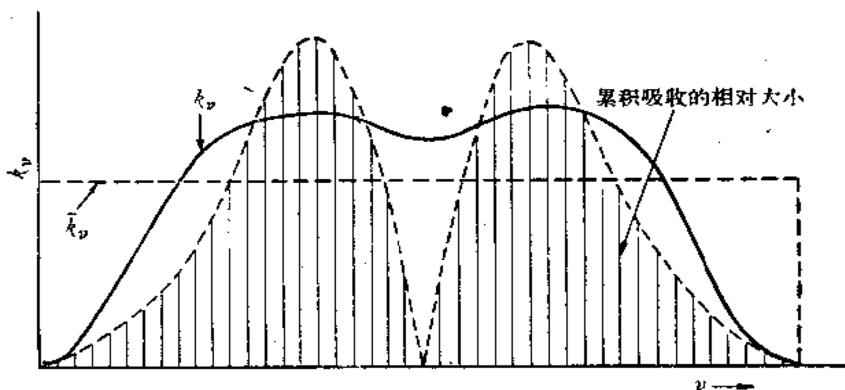


图 13.4.

利用这一观点,我們首先看到,因为 x^* 常常与比率 Θ_r/Θ_v 数量級相同,并且 j 的值可以到 100,对于較低的 n 值(它仅在中温时重要),(13.90)和(13.91)中的 $(n-1)x^*$ 这一項的效应并不显著,在确定譜带的頻率范围时可以略去. 于是对所有的 n 值,譜带的頻率間隔 $\Delta\nu$ 相同. 然而我們怎样确定 $\Delta\nu$ 呢? 在(13.90)和(13.91)这两个关于累积吸收的表示式中,譜带寬度实質上是通过因子 $je^{-j^2\frac{\Theta_r}{T}}$ 确定的. 事实上,这一因

1) S. S. Penner, *J. Appl. Physics*, **21** (1950), 685; *J. Appl. Mech.* (*ASME*), **18** (1951), 53.

子已經作为累积吸收綫画在图 13.4 中了. 如果我們将譜带在 j 的某一数值处截去, 这一 j 値这样地选取, 使得对这一 j 值, 因子 $je^{-j^2\frac{\Theta_r}{T}}$ 变成极大値的小分数, 例如是极大値的 10^{-3} 倍, 我們就能够确定譜带的有效寬度. 因为对大的 j 値, 这一因子递减得非常迅速, 如果我們选擇极大値的不同分数作截割 ν 的判据, j_{max} 和譜带寬度 $\Delta\nu$ 并不显著改变. 根据这一論証, 我們看到, j_{max} 和 $\sqrt{T/\Theta_r}$ 成正比. 实际上, 我們有

$$j_{max} = 2.97\sqrt{\frac{T}{\Theta_r}}. \tag{13.95}$$

譜带的起始频率为

$$\nu_1 = \nu_0\left[1 - 2\frac{\Theta_r}{\Theta_v}j_{max}\right] = \nu_0\left[1 - 5.94\frac{\sqrt{\Theta_r T}}{\Theta_v}\right], \tag{13.96}$$

而末端频率为

$$\nu_2 = \nu_0\left[1 + 2\frac{\Theta_r}{\Theta_v}j_{max}\right] = \nu_0\left[1 + 5.94\frac{\sqrt{\Theta_r T}}{\Theta_v}\right]. \tag{13.97}$$

譜带的寬度 $\Delta\nu$ 为

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = 11.88\frac{\sqrt{\Theta_r T}}{\Theta_v}\nu_0. \tag{13.98}$$

这表示譜带寬度随温度 T 的平方根而增加. 在潘納的文章中, 列有关于 CO, HCl, HBr 等分子, 从 300°K 到 3000°K 以波数表示的譜带寬度数据; 要轉化成频率間隔, 只要乘以光速 c 即可. 我們把他的結果汇总在表 13.1 里.

現在就可以来計算由于譜带中全部譜綫所产生的累积吸收, 我們仍忽略非諧性参数 x^*. 于是我們引进下列近似关系:

$$e^{-j(j-1)\frac{\Theta_r}{T}} \cong e^{-j^2\frac{\Theta_r}{T}}\left[1 + j\frac{\Theta_r}{T} + \cdots\right]$$

和

$$e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} \cong e^{-j^2\frac{\Theta_r}{T}}\left[1 - j\frac{\Theta_r}{T} + \cdots\right].$$

于是包括一切的累积吸收 $\frac{1}{\rho}S$ 是

$$\frac{1}{\rho}S = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\left\{\frac{1}{\rho}S_{j-1\to j}^{n-1\to n} + \frac{1}{\rho}S_{j\to j-1}^{n-1\to n}\right\} =$$

$$= \frac{\pi e^2}{3cm_1m_2}\frac{\Theta_r}{T}(1 - e^{-\Theta_v/T})^2\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}2nje^{-(n-1)\frac{\Theta_v}{T}-j^2\frac{\Theta_r}{T}}.$$

表 13.1.　热辐射频率宽度的波数

分子	有效电荷 e	温度(°K)	基音 ν_{max}/c (厘米⁻¹)	基音 ν_{min}/c (厘米⁻¹)	基音 $\Delta\nu_{n\to n+1}/c$ (厘米⁻¹)	泛音 ν'_{max}/c (厘米⁻¹)	泛音 ν'_{min}/c (厘米⁻¹)	泛音 $\Delta\nu_{n\to n+2}/c$ (厘米⁻¹)
CO	0.812e*	300	2235	2021	214	4337	4124	213
		500	2256	1982	274	4349	4078	271
		1000	2287	1908	379	4357	3981	376
		1500	2306	1841	465	4357	3890	467
		2000	2317	1782	535	4357	3808	549
		2500	2322	1732	590	4357	3737	620
		3000	2325	1694	630	4357	3682	675
HF		500	4305	3343	962	7938	6995	943
		1000	4359	3110	1249	7938	6676	1262
		1500	4374	2866	1508	7938	6320	1618
		2000	4374	2678	1696	7938	6032	1906
		2500	4374	2423	1951	7938	5621	2317
		3000	4374	2295	2079	7938	5405	2533
		3500	4374	2165	2207	7938	5183	2755
		4000	4374	2040	2334	7938	4955	2983
		4500	4374	1851	2523	7938	4603	3335
		5000	4374	1661	2708	7938	4241	3697
HCl	0.086e	300	3088	2553	535	5831	5304	527
		500	3129	2438	691	5835	5152	683
		1000	3166	2221	945	5835	4851	984
		1500	3168	1990	1178	5835	4500	1335
		2000	3168	1854	1314	5835	4282	1553
		2500	3168	1784	1384	5835	4168	1667
		3000	3168	1503	1665	5835	3685	2150
HBr	0.075e	300	2755	2261	494	5172	4685	487
		500	2785	2167	618	5173	4559	614
		1000	2813	1964	849	5173	4270	903
		1500	2814	1801	1013	5173	4024	1149
		2000	2814	1575	1239	5173	3658	1515
		2500	2814	1517	1297	5173	3561	1612
		3000	2814	1400	1414	5173	3359	1814
HI	0.053e	300	2387	1988	399	4513	4119	394
		500	2420	1880	540	4514	3974	540
		1000	2439	1703	736	4514	3720	794
		1500	2439	1577	862	4514	3528	986
		2000	2439	1379	1060	4514	3208	1306
		2500	2439	1311	1128	4514	3093	1421
		3000	2439	1196	1243	4514	2894	1620

* e = 电子电荷 = $(4.80288 \pm 0.00021) \times 10^{-10}$ 静电系单位.

遍历 j 的加和可以积分代替，我們有

$$\sum_{j=1}^{\infty} 2je^{-j^2\frac{\Theta_r}{T}} \cong \int_0^{\infty} e^{-\eta\frac{\Theta_r}{T}} d\eta = \frac{T}{\Theta_r}.$$

更进一步，

$$\sum_{n=1}^{\infty} ne^{-(n-1)\frac{\Theta_v}{T}} = e^{\frac{\Theta_v}{T}} \sum_{n=0}^{\infty} ne^{-n\frac{\Theta_v}{T}} = e^{\frac{\Theta_v}{T}} \frac{\partial}{\partial\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\frac{\Theta_v}{T}} =$$

$$= -e^{\frac{\Theta_v}{T}} \frac{\partial}{\partial\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)} \frac{1}{1-e^{-\Theta_v/T}} = (1-e^{-\Theta_v/T})^{-2}.$$

这样我們就得到相当簡單的結果，

$$\frac{1}{\rho} S = \frac{\pi\epsilon^2}{3cm_1m_2}. \tag{13.99}$$

整个譜带的平均質量吸收系数为

$$\overline{k_\nu(T)} = \frac{\pi\epsilon^2}{3cm_1m_2\Delta\nu} \qquad 对\ \nu_1 < \nu < \nu_2, \tag{13.100}$$

其中 $\Delta\nu$ 由(13.98)計算．因为 $\Delta\nu$ 依賴于 T，$\bar{k}_\nu$ 也依賴于 T．在譜带以外，k_ν 是零．

現在計算双原子气体的发射率就变成一件很簡單的事情．利用(13.100)所給的 $\bar{k}_\nu$，我們由(13.32)得到

$$\epsilon(T, \rho L) = \frac{[1-e^{-\rho\bar{k}_\nu L}]}{aT^4}\int_{\nu_1(T)}^{\nu_2(T)} \frac{4\pi B_\nu(T)}{c} d\nu. \tag{13.101}$$

积分代表轉动-振动带的頻率区間中的黑体輻射部分．实际上，我們可以引入所謂**极限发射率** $\epsilon'(T)$，

$$\epsilon'(T) = \epsilon(T, \infty) = \frac{1}{aT^4}\int_{\nu_1(T)}^{\nu_2(T)} \frac{4\pi B_\nu(T)}{c} d\nu, \tag{13.102}$$

它是对无限光程的发射率，而且只是温度的函数．对有限光程，由(13.101)和(13.102)，我們有

$$\epsilon(T, \rho L) = [1-e^{-\rho\bar{k}_\nu L}]\epsilon'(T). \tag{13.103}$$

到現在为止我們只是考慮了基音．潘納对第一泛音也应用同一方法計算．这一泛音的譜带寬度和基音的譜带寬度相近．所以对第一泛音，平均質量吸收系数 $\overline{k_\nu^0}$ 和泛音的有效电荷 ϵ_0 的平方成正比．按照(13.94)，

$$\overline{k_\nu^0(T)} \cong \overline{k_\nu(T)}\frac{x_e(1-5x_e)}{(1-3x_e)^2}. \tag{13.104}$$

泛音的极限发射率 $\epsilon_0'(T)$ 近似为

$$\epsilon_0'(T) = \frac{1}{aT^4}\int_{\nu_1+\nu_0}^{\nu_2+\nu_0} \frac{4\pi B_\nu(T)}{c}\, d\nu, \tag{13.105}$$

其中 ν_0 是双原子分子的振动基频. 因此泛音吸收发生在频率比基频大 ν_0 的区間中. 同时有基音和第一泛音时,总的发射率是

$$\epsilon(T, \rho L) = [1 - e^{-\rho L \bar{k}_\nu}]\epsilon'(T) + [1 - e^{-\rho L \bar{k}_\nu^0}]\epsilon_0'(T). \tag{13.106}$$

潘納曾經指出,用这一方法計算的发射率与 CO 的实驗数据很符合. 所以这里所建議的方法也可以希望对其他双原子分子气体給出較好的結果. 这一方法的另一优点是对气体发射体的不同几何位形計算都很簡单, 因为因子 $[1 - e^{-\rho \bar{k}_\nu L}]$ 現在不依賴頻率. 一般地,按照(13.33),发射率是

$$\epsilon = \frac{\epsilon'(T)}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 \mu\,[1 - e^{-\rho L(\mu)\bar{k}_\nu}]d\mu + \frac{\epsilon_0'(T)}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 \mu\,[1 - e^{-\rho L(\mu)\bar{k}_\nu^0}]d\mu. \tag{13.107}$$

特别是对厚度为 b 的无限气体层,由(13.31),其发射率是

$$\epsilon = \epsilon'(T)[1 - e^{-\rho b \bar{k}_\nu} + \rho b \bar{k}_\nu e^{-\rho b \bar{k}_\nu} - (\rho b \bar{k}_\nu)^2 \mathrm{Ei}(-\rho b \bar{k}_\nu)] + $$
$$+ \epsilon_0'(T)[1 - e^{-\rho b \bar{k}_\nu^0} + \rho b \bar{k}_\nu^0 e^{-\rho b \bar{k}_\nu^0} - (\rho b \bar{k}_\nu^0)^2 \mathrm{Ei}(-\rho b \bar{k}_\nu^0)]. \tag{13.108}$$

当气体混合物中存在一种以上的发射分子时, 我們仍然能够利用平均吸收系数的概念, 只要把各种分子的基音和泛音的吸收系数 $\rho\bar{k}_\nu$ 和 $\rho\bar{k}_\nu^0$ 加在一起. 或者更有效的办法是对两种分子以吸收系数对頻率作图, 如图 13.5 所示, 总的 ρk_ν 知道以后就可以积分(13.32),以得到气体混合物的发射率.

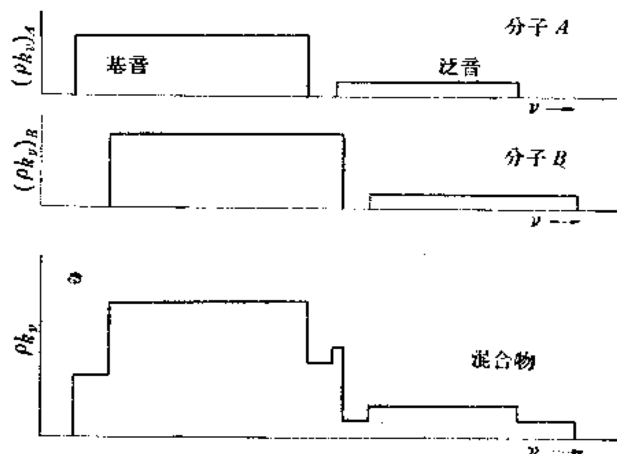


图 13.5.

潘納[1]用平均吸收系数的方法計算过簡单的多原子分子如 CO_2 的发射率. 但是甚至对这样一些相当簡单的多原子分子，由于它們的振动-轉动带的数目很大，并且缺乏关于各个譜带的強度或有效电荷的知識，使得发射率的計算变得很复杂而只能作一些估計. 在某种意义上講，这是一件不幸的事，因为 CO_2 和水分子在几千度(°K)的时候就是強发射体，并且在很多工程問題中有很重要的地位. 本章的討論指出，由分子数据計算质量吸收系数和发射率比热力学函数的計算更复杂，这是由于双重的困难：能級的分析要更詳細，而关于分子能級的知識要由选择定则和強度数据来証实. 后者特别难从理論上得到，而且目前的实驗数据也是不完整的.

如果气体的密度是如此地低而光譜綫的寬度又如此地小，使得譜綫可以被認为是完全分立的，发射率的計算也可以进行[2]. 这时在任意頻率上的吸收仅仅是由于单綫. 这就是所謂的非重迭的情形. 現在发射率依賴于譜綫寬度 b. 我們发現，对一般的光程长度 L，发射率是与 $L^{1/2}$ 成正比的；自然，对很小的光程长度 L，发射率应当与 L 成正比；对大的光程长度 L，不能忽略重迭效应，而对光程很大的极限情形下，平均吸收系数的近似計算法仍然适用. 在目前从非重迭情形到平均吸收的过渡以何种方式进行还不清楚，所以在这一領域中有更多的工作留待人們去作.

問題 13.1. 推导(13.84).

1) S. S. Penner, *J. Appl. Physics*, **25** (1954), 660.

2) S. S. Penner, M. H. Ostrander, 錢学森, *J. Appl. Phys.*, **23** (1952), 256.

附　录

物理常数表

常数名称		数　值
阿伏加德罗数		$\mathbf{N} = (6.02472 \pm 0.00063) \times 10^{23}$/克分子
光速		$c = (2.997929 \pm 0.000008) \times 10^{10}$ 厘米/秒
理想气体的标准容积		22420.7 ± 0.6 厘米^3/克分子
每克分子的气体常数		$R_0 = (8.31662 \pm 0.00038) \times 10^7$ 尔格/克分子°C
波尔兹曼常数		$k = (1.38042 \pm 0.00010) \times 10^{-16}$ 尔格/°K
		$= (8.6164 \pm 0.0004) \times 10^{-5}$ 电子伏/°K
电子的电荷		$e = (4.80283 \pm 0.00021) \times 10^{-10}$ 静电系单位
		$= (1.60207 \pm 0.000007) \times 10^{-20}$ 电磁系单位
电子的电荷質量比		$e/m = (5.27299 \pm 0.00016) \times 10^{17}$ 静电系单位/克
		$= (1.75888 \pm 0.00005) \times 10^7$ 电磁系单位/克
普朗克常数		$h = (6.6252 \pm 0.0005) \times 10^{27}$ 尔格秒
静質量	中子	1.008982 ± 0.000003 原子質量单位
		$= (1.67474 \pm 0.00010) \times 10^{-24}$ 克
	質子	1.007593 ± 0.000003 原子質量单位
		$= (1.67243 \pm 0.00010) \times 10^{-24}$ 克
	电子	$(5.48760 \pm 0.00013) \times 10^{-4}$ 原子質量单位
		$= (9.1085 \pm 0.0006) \times 10^{-28}$ 克
	質子質量与电子質量比	1836.13 ± 0.04
能量轉換因子		1 电子伏 $= (1.60207 \pm 0.00007) \times 10^{-12}$ 尔格
		1 原子質量单位 $= 931.162 \pm 0.024$ 兆电子伏
		1 电子質量 $= 0.510934 \pm 0.000016$ 兆电子伏